

熔融结晶法从异丙苯装置污苯中回收苯的研究

高松, 张 傑*, 张 可

(北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

摘要:研究了熔融结晶法从异丙苯装置脱苯塔的塔顶产物(污苯)中回收苯的工艺条件。考察了不同操作条件对污苯结晶效果和苯回收率的影响,确定了熔融结晶操作的最佳条件。降温结晶的最佳操作条件:结晶恒温时间为 90 min,结晶终温为 -28°C 。发汗操作的最佳操作条件:恒温时间为 90 min,升温速率为 $0.10^{\circ}\text{C}/\text{min}$,发汗结晶终温为 -15.0°C 。在最佳工艺条件下,单级熔融结晶实验所得产品纯度在 86.0%~96.0%之间,苯的回收率大于 35.0%,将污苯经两级熔融结晶最终可得到苯质量分数大于 99.50%的产品,可以作为合成异丙苯的原料被回收利用。

关键词:熔融结晶;苯;污苯;回收

中图分类号:TQ026.5

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)02-0144-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.02.034

Recovery of benzene from light benzene of cumene production facility by melt crystallization

GAO Song, ZHANG Jie*, ZHANG Ke

(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The process conditions of melt crystallization method in recovering benzene from the column top products (light benzene) of benzene stripping column in cumene production facility are experimentally studied. Effects of the different operating conditions on the crystallization efficiency of light benzene and the recovery rate of benzene are investigated and the optimum operational conditions for melt crystallization are determined. The best operational conditions during the cooling crystallization section are that the time for constant temperature crystallization is 90 min and the final temperature of crystallization is -28°C . The optimal operational conditions during the sweating crystallization section are as follows: the heating rate is $0.10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, the time for constant temperature sweating crystallization is 90 min and the final temperature of sweating crystallization is -15°C . The purity of benzene product obtained by single grade melt crystallization experiment can be in the range of 86.0%–96.0% and the recovery rate of benzene can exceed 35%. What's more, 99.5% benzene can be finally obtained by dual grade melt crystallization of light benzene and can be recycled as raw material for cumene production.

Key words: melt crystallization; benzene; light benzene; recovery

近年来,熔融结晶法作为一种新型化工分离技术受到了人们越来越多的关注^[1-3],广泛应用于有机化学品生产^[4-5]、废水处理^[6-7]、食物制作^[8]、核能工程^[9]等领域。该方法主要是利用混合物中各组分凝固点的差异实现某组分的分离提纯^[10]。与传统的分离技术相比,其优点如下:分离出的物质纯度高;适用于沸点相近的物质分离;操作方法简单安全,对分离设备无过高的要求;能耗低,仅为传统精馏技术能耗的 10%~30%^[1-2,11]。

污苯是异丙苯装置脱苯塔的塔顶产物,是一种化工废料。主要含有芳烃以及烷烃 2 大部分。目前,对于污苯的处理,大型化工厂可将污苯与重整油混合后加入到芳烃抽提装置中进行分离,但

是小型的化工厂一般将污苯按化工废料低价处理,而采用熔融结晶法从污苯中回收苯的研究未见报道。

笔者利用熔融结晶法从污苯中回收苯,探索了降温结晶和发汗操作的最佳操作条件,通过单级熔融结晶操作从污苯中分离出纯度 90%的苯,通过二级熔融结晶操作得到纯度 99.5%的产品,可作为合成异丙苯的原料被回收利用。

1 实验部分

1.1 实验原料

所用原料为某石化公司异丙苯装置脱苯塔的塔顶产物,其主要组成如表 1 所示。

收稿日期:2017-08-01

作者简介:高松(1991-),男,硕士研究生,研究方向为工业催化,gaos_buct@163.com;张傑(1978-),男,博士,副研究员,主要从事分离技术与催化剂制备研究,通讯联系人,zhangjie@mail.buct.edu.cn。

表1 原料主要成分及熔沸点性质

组成	质量分数/%	沸点/℃	熔点/℃
丙烷	0.505	-42.1	-187.6
异丁烷	0.048	-12.0	-160.0
2-甲基丁烷	0.480	27.8	-159.4
正戊烷	0.010	36.1	-129.8
2,2-二甲基丁烷	0.004	49.7	-98.2
2,3-二甲基丁烷	5.647	58.7	-129.0
2-甲基戊烷	22.400	60.3	-153.7
3-甲基戊烷	13.850	63.3	-118.0
正己烷	0.022	69.0	-95.0
甲基环戊烷	1.478	71.8	-142.5
苯	55.554	80.0	5.5
2,3-二甲基戊烷	0.002	89.8	-135.0

1.2 检测仪器和分析方法

原料、母液、汗液以及产品中组成均由 Varian 气相色谱仪(型号:CP-3900;FID 检测器;毛细管色谱柱型号:OV-101;色谱柱规格:60 m×0.25 mm)进行检测。检测条件如下:载气(氮气)流速为 20 mL/min;程序升温速率为 4℃/min;柱箱终温为 100℃;检测器温度为 200℃;汽化室温度为 150℃;氢气压力、氮气压力、空气压力均为 0.4 MPa;分流比为 10:1。

1.3 实验步骤

熔融结晶过程主要包括降温结晶以及升温发汗 2 个过程^[15-17],实验中所用装置如图 1 所示。研究升温发汗过程的实验步骤如下:

(1) 预冷:将配置好的冷冻液(酒精与水混合物)加入到低温恒温槽内,将温度设定到高于污苯结晶点温度 2℃左右,开启循环泵。

(2) 加料:用电子天平称取 100 g 污苯液,转移到熔融结晶器内。

(3) 恒温:将加入的原料液在已设定好的初始温度下恒温 30 min。

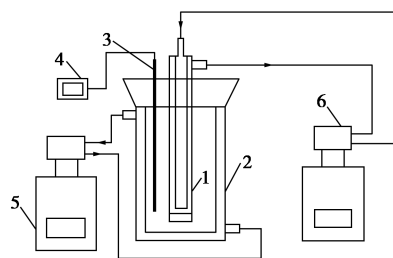
(4) 结晶:结晶器降温到结晶终温,恒温 90 min,使固液相达到充分的平衡。

(5) 排放母液:将结晶器内的母液排放干净并收集、称重、分析。

(6) 升温发汗:对粗晶体进行升温发汗操作,使结晶器内的粗晶体部分熔化并从晶体内部排出,每隔 10 min 收集 1 次汗液,直到结晶器内的温度到达发汗终温,继续恒温 90 min。

(7) 晶体升温:将结晶器内的温度升高到 20.0℃,使晶体完全熔化成液态并收集、称重、分析。

研究降温结晶时,省略实验步骤(6),其余同升温发汗的步骤。



1—结晶器;2—料液槽;3—热电阻;4—温度显示器;
5—低温恒温槽;6—恒温水浴槽

图1 熔融结晶实验装置

2 结果与讨论

利用结晶率、产品纯度、母液中苯的质量分数、苯回收率、发汗纯度及发汗率等数据来评价结晶过程,其计算式如下:

$$\text{结晶率} = (\text{粗晶质量} / \text{原料质量}) \times 100\%$$

$$\text{结晶纯度} = (\text{晶体中苯的质量} / \text{晶体质量}) \times 100\%$$

$$\text{母液中苯的质量分数} =$$

$$(\text{母液中苯的质量} / \text{母液质量}) \times 100\%$$

$$\text{苯的回收率} = [(\text{晶体质量} \times \text{晶体纯度}) / (\text{原料质量} \times \text{原料纯度})] \times 100\%$$

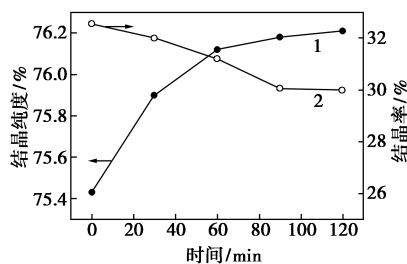
$$\text{发汗纯度} = (\text{汗液中苯的质量} / \text{汗液总质量}) \times 100\%$$

$$\text{发汗率} = (\text{汗液质量} / \text{粗晶质量}) \times 100\%$$

2.1 降温结晶过程中操作条件的影响

2.1.1 结晶恒温时间对污苯结晶的影响

实验中以 3.0℃/h 的降温速率将污苯原料降低到 -28.0℃ 的结晶终温下,通过改变结晶终温下的恒温时间,考察结晶恒温时间对污苯结晶的影响,结果如图 2 所示。



1—结晶纯度;2—结晶率

图2 结晶恒温时间对结晶纯度和结晶率的影响

由图 2 可以看出,当恒温时间达 90 min 后,随恒温时间延长结晶纯度与结晶率变化很小甚至不变。故污苯降温结晶过程中的结晶恒温时间应至少为 90 min。随着结晶恒温时间的延长,晶体的结构趋于均匀,晶体间的大部分杂质可从晶体内排出,提高了结晶的纯度,结晶率随之降低。

2.1.2 结晶终温对降温结晶的影响

先将原料预冷到 -15.0°C ,然后从 -15.0°C 开始按 $3.0^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 对低温恒温槽进行降温,直到恒温槽内的温度到达 -25.0 、 -28.0 、 -32.0 、 -34.0 、 -37.0°C 及 -40.0°C 结晶终温下,并在各自的结晶终温下继续恒温 90min 。最后所得结晶终温对结晶纯度和结晶率的影响如图3所示。

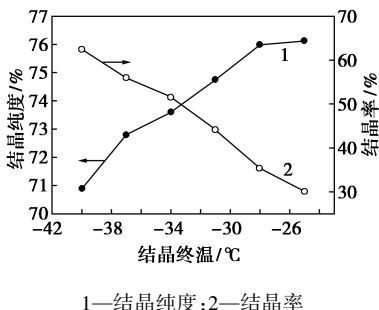


图3 结晶终温对结晶纯度和结晶率的影响

由图3可以看出,结晶终温对污苯结晶有显著影响。由于结晶终温降低导致结晶包藏的母液增多,因此晶体纯度有所下降。结晶终温的降低导致结晶过程中传热推动力增大,导致晶体生长速率增大,使得晶体包藏母液的几率增大,最终导致晶体结晶率增大。从苯的提纯角度,粗苯纯度更为重要,过低的温度会带来能耗的明显增加,因此选定结晶终温为 -28°C 比较合适。

2.1.3 降温速率对污苯结晶情况的影响

向污苯中加入一定量的苯,分别配置苯质量分数分别为 55.55% 、 61.90% 、 76.24% 、 86.76% 的污苯溶液。实验中先将污苯溶液转移到结晶器中,然后分别以 2.0 、 3.0 、 4.0 、 $5.0^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 和 $6.0^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的降温速率对低温恒温槽进行降温,直到结晶器内的温度达到 -28°C ,恒温 90min ,最后打开结晶器的底阀将结晶与母液分离并收集、称重、分析,结果如图4~图8所示。

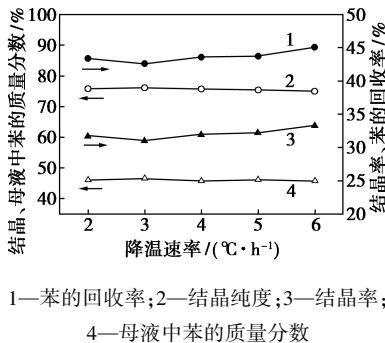


图4 降温速率对质量分数为 55.55% 的污苯溶液结晶情况的影响

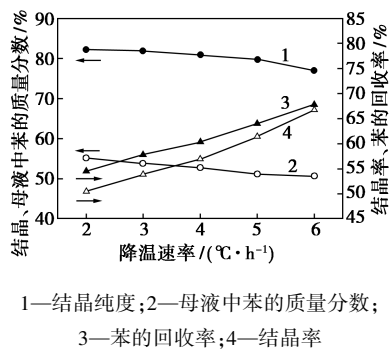


图5 降温速率对质量分数为 61.90% 的污苯溶液结晶情况的影响

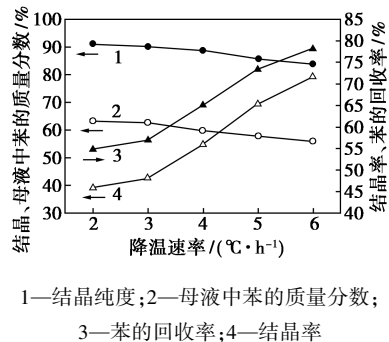


图6 降温速率对质量分数为 76.24% 的污苯溶液结晶情况的影响

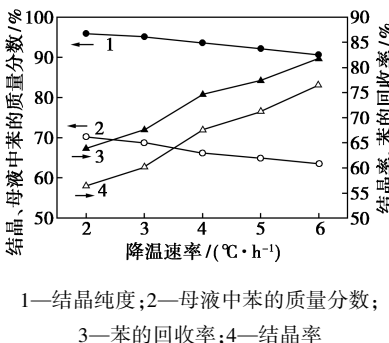


图7 降温速率对质量分数为 86.76% 的污苯溶液结晶情况的影响

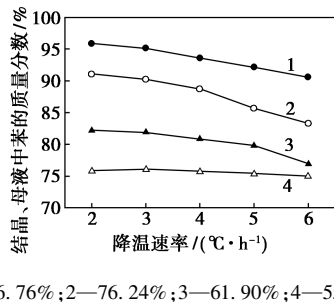


图8 降温速率对不同质量分数的污苯溶液结晶纯度的影响

由图4~图8可以看出,降温速率对苯初始质量

分数为 55.55% 污苯溶液的结晶无明显影响,但对质量分数为 61.90%、76.24% 以及 86.76% 污苯的结晶有明显影响。随着降温速率的变大,最终得到的晶体的纯度随之下降;同时,晶体的结晶率随降温速率的增大而增大。

由图 5 可以看出,对于质量分数为 61.90% 的污苯溶液来说,在降温速率为 2.0~4.0℃/h 的范围内,其结晶受降温速率变化的影响相对不明显,而当降温速率大于 4.0℃/h 后,降温速率的变化开始对污苯结晶产生明显的影响。由图 7 可以看出,质量分数为 86.76% 的污苯溶液在降温速率为 2.0~3.0℃/h 的范围内,其结晶受降温速率变化的影响不明显,而当降温速率大于 3.0℃/h,降温速率的变化开始对污苯结晶产生明显的影响。同样,由图 6 可以看出,质量分数为 76.24% 的污苯溶液在降温速率为 2.0~3.0℃/h 的范围内,其结晶受降温速率变化的影响不大,而当降温速率继续增大后,降温速率的变化开始对污苯结晶产生明显的影响。

2.2 发汗过程操作条件对晶体发汗效果的影响

2.2.1 发汗恒温时间对发汗过程的影响

将降温结晶得到的粗晶体从 -28.0℃ 以 0.10℃/min 的速率升温到 -15.0℃,通过测定在发汗终温下恒温时间内的晶体发汗率和汗液浓度的变化,考察发汗恒温时间对发汗过程的影响,结果如图 9 所示。

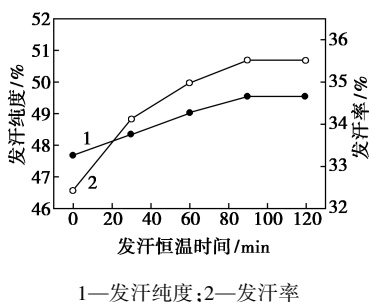


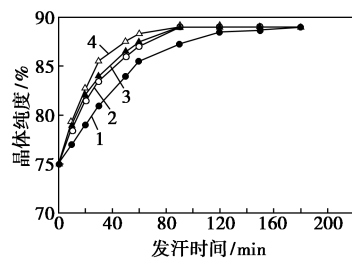
图 9 发汗恒温时间对发汗纯度和发汗率的影响

从图 9 可以看出,在恒温操作刚开始时,所得汗液的纯度和晶体发汗率的增长较快,但是当发汗恒温时间超过 90 min 后,晶体的发汗率变化较小,甚至没有汗液产生,所得到的汗液纯度也基本不再变化,体系已基本达到平衡,故发汗恒温时间为 90 min 比较合适。

2.2.2 升温速率对发汗过程的影响

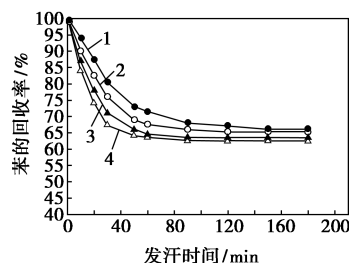
采用不同的升温速率将污苯粗晶体从 -28.0℃ 升温至 -15.0℃,恒温 90 min,保证晶体发汗的完全。将结晶器内的汗液排尽后,将粗晶体完全融化

并收集称重和分析,结果如图 10 和图 11 所示。



1—0.05℃/min;2—0.10℃/min;3—0.12℃/min;4—0.15℃/min

图 10 不同发汗速率下晶体纯度随发汗时间的变化



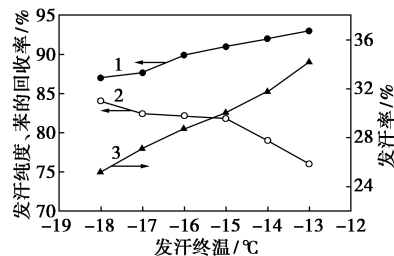
1—0.05℃/min;2—0.10℃/min;3—0.12℃/min;4—0.15℃/min

图 11 不同发汗速率下晶体收率随发汗时间的变化

由图 10 和图 11 可以看出,发汗过程较适宜的升温速率为 0.10℃/min。在发汗终温相同的情况下,不同发汗速率下得到的晶体纯度差距不大,升温速率只决定发汗过程到达平衡时间的快慢,并没有对晶体纯度起到决定性的影响。升温速率越快,晶体内的发汗推动力就越大,对于晶体发汗越有利;但是推动力过大,可能会造成靠近晶体表面包藏杂质的孔道坍塌甚至形成碎晶与汗液一同从晶体内排出,因此导致了产品收率的下降。

2.2.3 发汗终温对发汗过程的影响

对相同条件下得到的粗晶体以 0.10℃/min 的速率由 -28℃ 分别升温到 -16.0、-15.0、-14.0℃ 和 -13.0℃,考察了不同结晶终温对污苯粗晶体发汗的影响,结果如图 12 所示。



1—发汗纯度;2—苯的回收率;3—发汗率

图 12 发汗终温对发汗过程的影响

由图 12 可以看出,对纯度近似的粗苯晶体进行升温发汗,随着发汗终温的提高,晶体的最终纯度随之上升,同时晶体的发汗率也随之上升,而发汗率的上升导致最终得到晶体质量的减少以及苯回收率的下降。在升温发汗操作过程中需要对发汗终温进行控制,保证发汗率在一个较为合适的范围内。实验中发现,结晶终温为 -15.0°C 时,污苯粗晶体的提纯效果较好,而且又可以保证一定的产品收率。

2.3 多级熔融结晶实验

在最佳操作条件下进行多级熔融结晶实验,实验中改变结晶终温和发汗终温以获得 99.5% 以上的纯度,实验结果如表 2 所示。

表 2 多级熔融结晶实验结果

结晶过程				发汗过程			
污苯质 量分数/ %	结晶 终温/ $^{\circ}\text{C}$	结晶 纯度/ %	结晶 率/%	发汗 终温/ $^{\circ}\text{C}$	发汗 纯度/ %	发汗 率/%	收率/ %
55.55	-28.0	76.89	32.6	-15.0	93.12	34.23	35.80
93.12	-28.0	98.22	76.5	-4.0	99.52	18.10	24.29

从表 2 可以看出,污苯原料经两级熔融结晶,可以将苯的质量分数提高至 99.5% 以上,得到符合要求的产品,可以作为合成异丙苯的原料被回收利用。

3 结论

(1) 降温结晶的最佳操作条件: 结晶恒温时间为 90 min, 结晶终温为 -28°C ; 发汗操作的最佳操作条件: 恒温时间为 90 min, 升温速率为 $0.10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 发汗结晶终温为 -15.0°C 。

(2) 降温速率对不同质量分数的污苯影响不同, 质量分数为 55.55% 的污苯几乎不受降温速率的影响, 质量分数大于 61.90% 时, 降温速率会对结晶过程产生明显影响。

(3) 在最佳工艺条件下, 单级熔融结晶实验得到的产品纯度在 86.0%~96.0% 之间, 苯的回收率大于 35.0, 将污苯经两级熔融结晶最终可得到苯质量分数大于 99.50% 的产品, 苯的回收率大于 24%, 所得到的产品纯度完全符合要求, 可以在异丙苯合成装置循环使用。

参考文献

[1] Ulrich J. Is melt crystallization a green technology? [J]. *Crystal Growth & Design*, 2004, 4(5): 879-880.

[2] 丁军委, 和树宝, 于文龙, 等. 熔融结晶法提纯对苯二胺[J]. *当代化工*, 2012, 41(3): 221-223.

[3] Kim K J, Ulrich J. A quantitative estimation of purity and yield of crystalline layers concerning sweating operations [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2002, 234(2/3): 551-560.

[4] Cong Shan, Li Xingang, Wu Jun, *et al.* Optimization of parameters for melt crystallization of *p*-cresol [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2012, 20(4): 649-653.

[5] 林韬, 张卫江, 肖梦然, 等. 熔融结晶分离提纯对间硝基氯苯的研究 [J]. *天津大学学报*, 2007, 40(4): 221-223; 444-448.

[6] Jeong-Hyeon Jo, Takyi Ernest, Kwang-Joo Kim. Treatment of TNT red water by layer melt crystallization [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 280: 185-190.

[7] Jea-Wook Jung, Hyung-Suk Lee, Kwang-Joo Kim. Purification of acetic acid wastewater using layer melt crystallization [J]. *Separation Science and Technology*, 2008, 43(5): 1021-1033.

[8] Nakagawa K, Hottot A, Vessot S, *et al.* Influence of controlled nucleation by ultrasounds on ice morphology of frozen formulations for pharmaceutical proteins freeze-drying [J]. *Chemical Engineering and Processing*, 2006, 45(9): 783-791.

[9] Nakahara M, Nomura K, Washiya T, *et al.* Removal of liquid and solid impurities from uranyl nitrate hexahydrate crystalline particles in crystal purification process [J]. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 2011, 48(3): 322-329.

[10] 顾正桂. 化工分离单元集成技术及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 6-45.

[11] Jiang Xiaobin, Li Mo, He Gaohong, *et al.* Research progress and model development of crystal layer growth and impurity distribution in layer melt crystallization: A review [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53: 13211-13227.

[12] 郭岱石. 芳烃同分异构体模拟移动床吸附分离高性能的分子模拟和实验研究 [D]. 南京: 南京工业大学, 2003.

[13] 马学伟. 芳烃生产工艺技术探讨 [J]. *中国科技博览*, 2014(14): 72-72.

[14] George T C, Brenda M B, Gerd E, *et al.* High purity benzene production using extractive distillation; US, 5401365 [P]. 1995-03-28.

[15] Nakahara M, Koizumi T, Nomura K. Enhancement of decontamination performance of impurities for uranyl nitrate hexahydrate crystalline particles by crystal purification operation [J]. *Nuclear Technology*, 2011, 174(1): 77-84.

[16] Chianese A, Cipriani P, Parisi M. Purification of ϵ -caprolactam by means of a new dry-sweating technique [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2002, 87(2): 187-195.

[17] Mandri Y, Rich A, Mangin D. Parametric study of the sweating step in the seawater desalination process by indirect freezing [J]. *Desalination*, 2011, 269(1-3): 142-147. ■