

利用熔融结晶法进行苯甲酸的提纯

段晓宇, 赵风云*, 李飞龙, 刘亚青, 崔蕊

(河北科技大学化学与制药工程学院, 河北石家庄 050018)

摘要:对苯甲酸的熔融结晶提纯进行了实验研究, 探究国内外现有的熔融结晶器与自发明的翅片结晶器和板式结晶器的分离效果。实验结果表明, 翅片结晶器和板式结晶器优于传统管式结晶器。并得到翅片结晶器和板式结晶器最优实验条件, 使得产品纯度达到 99.99%。

关键词:苯甲酸; 熔融结晶; 翅片结晶器; 板式结晶器

中图分类号: TQ016.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)01-0092-03

Purification of benzoic acid by melt crystallization

DUAN Xiao-yu, ZHAO Feng-yun*, LI Fei-long, LIU Ya-qing, CUI Rui

(School of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

Abstract: The refining process of benzoic acid by melt crystallization is experimentally studied. The separation effects of self-made fin-type crystallizers and plate-type crystallizers and that of the existing melt crystallizers at home and abroad are compared. The results show that the separation effects of self-made fin-type crystallizers and plate-type crystallizer are better than that of traditional tube crystallizer. The optimization condition of refining benzoic acid is achieved and the purity of the benzoic acid can reach 99.5%.

Key words: benzoic acid; melt crystallization; fin crystallizer; plate-type crystallizer

苯甲酸又名安息香酸, 是一种最简单的芳香酸, 通常为针状晶体或鳞片状晶体^[1]。苯甲酸的精制方法一般有精馏、升华结晶、溶液重结晶、熔融结晶、超临界萃取法等^[2]。精馏法能耗大, 设备投资大, 很难达到医药食品级的高纯度; 升华结晶反应条件难以控制, 处理量小; 溶液重结晶法是比较常用的方法, 众多学者对其进行了大量研究, 胡巧青利用醋酸—水体系精制苯甲酸^[3], 实现了提取高纯苯甲酸, 但此法原料回收率低, 成本高, 废水量大造成环境污染; 超临界萃取法容易引进新的杂质。而熔融结晶法以其绿色环保节能等优点成为近些年国内外研究的主要方向, 国外的熔融结晶器有 Brodie 熔融结晶器^[4]、KCP 熔融结晶器、通用型连续多级晶析塔^[5], 这 2 种结晶器设备复杂, 投资大, 难以维修; MWB 发汗结晶器^[6]由瑞士苏尔寿公司推出, 属于管式降膜熔融结晶器, 设备处理量小, 难以大批量工业化生产产品。国内学者也对熔融结晶进行了大量研究, 武汉有机实业公司^[7]开发出使用熔融结晶法制备高纯苯甲酸产品; 李士雨^[8]采用熔融结晶技术制备高纯对二氯苯; 贾春燕等^[9]利用熔融结晶技术进行高纯茚的制备; 许长春^[10]对熔融结晶过程进行研究, 成功精制出高纯对甲酚等。熔融结晶发展迅

速但对其机理和结晶器的研究还不透彻, 但这些研究都为进一步开发苯甲酸的熔融结晶方法及新型熔融结晶器提供了指导作用。

笔者以工业苯甲酸为原料, 探究目前管式结晶器与新发明的板式结晶器和翅片结晶器的不同结晶效果, 得到了最优的结晶条件。

1 实验部分

1.1 原料及实验装置

实验原料为某厂家提供的工业苯甲酸, 其中苯甲酸质量分数为 94.5%, 主要杂质为联苯、苯甲醛、苯脂。

实验装置如图 1 所示。在结晶器夹套内安装

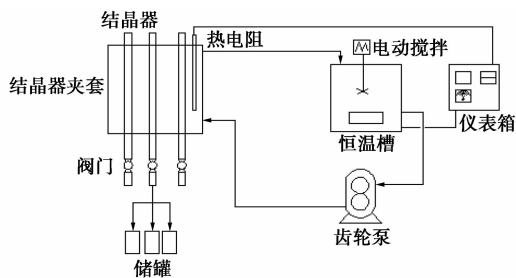


图 1 熔融结晶实验装置

收稿日期: 2014-07-15

作者简介: 段晓宇(1989-), 女, 硕士生, 研究方向为化工工程与技术, duanxiaoyu_d@163.com; 赵风云(1962-), 女, 本科, 教授, 研究方向为化工催化, 通讯联系人, zhaofy1962@163.com。

3种不同形式结晶器,管式换热器内径为32 mm,长为45 cm;翅片管式换热器内径为32 mm,长为45 cm,板式换热器厚度为25 mm,有效体积为250 mL。使用安装有自控系统的超级恒温导热油箱加热夹套,温度采用热电阻测温显示在温控表上。利用气相色谱仪分析产品纯度。

1.2 实验步骤

首先将工业级苯甲酸固体分别加入3种形式的结晶器中;开启恒温槽及导热油循环泵,将恒温槽温度设定到124℃,至原料完全熔化;油浴温度按一定降温程序将物料温度降至结晶终点,降温速率由油浴降温速率控制,通过调节恒温槽的盘中通入的冷凝水流量调节导热油降温速率,降温速率为0.2~2.0℃/min。一段时间后开始在结晶器内出现结晶,当结晶率达到50%~70%左右时结晶过程结束;打开结晶器底部阀门(结晶器底阀采取保温措施),放出母液,称量母液质量,分析母液组成;将结晶器内的粗晶体按一定的升温程序缓慢升温,通过自控系统调节升温速率,升温速率为0.2~0.5℃/min,使晶体部分熔化以汗液形式排出,当在某温度下发汗达到平衡后,再升高温度进一步发汗,直到到达发汗终点,发汗结束后取汗液样称重并分析组成;排出发汗液后,将油浴温度按一定的升温速率升至124℃,使晶体全部融化,打开结晶器底部阀门,排出最终产品,称重并分析组成。产品分析使用气相色谱法。

2 实验结果与讨论

2.1 降温速率对结晶分离度的影响

结晶分离度是衡量结晶效果的一项重要指标,定义为:

$$\text{结晶分离度} = \text{产品中苯甲酸浓度} - \text{母液中苯甲酸浓度}$$

结晶速率是指单位时间内晶层生长的厚度。通过控制导热油降温速率即控制冷凝水的流量就可以控制结晶速率。实验中结晶起始温度均为124℃,结晶终温为119℃,在其他实验条件相同的前提下,分别测定了不同降温速率对结晶分离度的影响,如图2所示。

由图2可知,随着降温速率增大,结晶分离度开始缓慢地下降,当降温速率继续增大时,结晶分离度随之显著下降。这是因为当导热油降温速率较快时,会产生大量的细小晶体,杂质来不及扩散到母液中就被晶体包藏,从而降低产品纯度。降温速率越

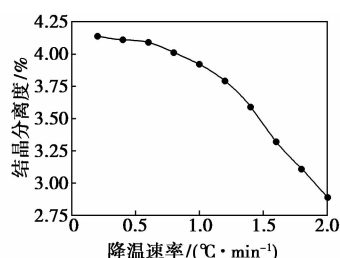


图2 降温速率与结晶分离度的关系曲线

快,结晶率越高,操作的单级收率越高,但是结晶分离度逐渐降低,产品纯度下降;反之,当导热油降温速率较慢时,虽然晶体中苯甲酸的纯度提高,但是生产能力低下。可见降温速率对结晶过程的影响很大,因此选择合适的降温速率,熔融结晶产品的纯度和收率都能达到较高水平。因此,苯甲酸熔融结晶降温速率以0.6~0.8℃/min为宜,此时产品纯度和生产能力都较高。

2.2 结晶率对产品纯度和收率的影响

产品的结晶率和总收率的计算式分别为:

$$\text{结晶率} = (100 - \text{结晶母液} / \text{原料质量}) \times 100\%$$

$$\text{总收率} = (\text{产品质量} / \text{原料质量}) \times 100\%$$

在其他操作条件都相同的前提下,苯甲酸的纯度和收率随结晶率的变化如图3所示。

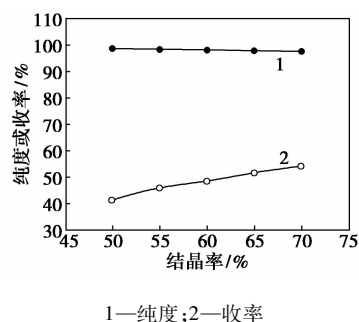


图3 苯甲酸的纯度和收率与结晶率的关系

由图3可知,苯甲酸的纯度随结晶率增大而逐渐下降,产品收率随结晶率的增大而增大。原因是:在特定的结晶温度下,结晶率越大即结晶时间越长,晶体中包藏的杂质越多,产品纯度越来越低。由质量守恒定律可知,结晶率越大,相应的结晶收率也增大。确定结晶率控制在60%~65%之间。

2.3 发汗过程晶层温度随时间的变化

在结晶过程中,粗晶的纯度相对比较稳定,仅靠结晶一步的提纯不甚明显,且粗晶致密,这样在精制过程中,发汗提纯工序更加重要。

2种不同发汗终温条件下(121、122℃)晶层温度随时间的变化曲线如图4所示。

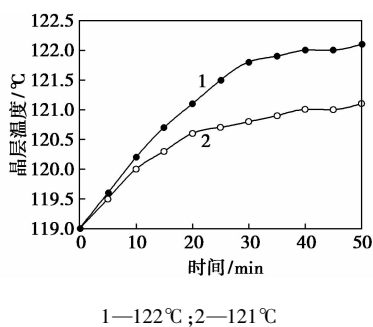


图 4 晶层温度随时间的变化

发汗过程将结晶器夹套内的导热油温度设定为 122℃,通过调节加热电压使升温速率约为 0.2 ~ 0.5℃/min。由图 4 可以看出,发汗过程初期晶层温度升高较快,大约 40 min 后,晶层温度变化非常缓慢,趋于稳态。温度的升高使晶体中熔点较低的杂质熔化以汗液形式排出,直到发汗终点温度为 122℃,发汗时间约为 50 min。排出发汗液称重并进行分析。

2.4 发汗时间对结晶分离度和苯甲酸纯度的影响

重点考察了发汗时间对熔融结晶产品纯度的影响。实验数据是在发汗起始温度均为 119℃,发汗终温均为 122℃,且其他实验条件都相同的条件下得到的。结果图 5、图 6 所示。

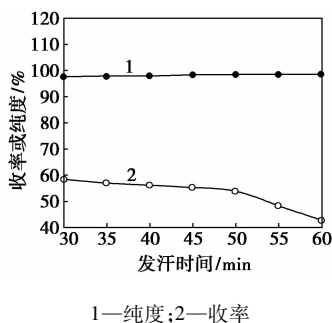


图 5 产品纯度及收率与发汗时间的关系

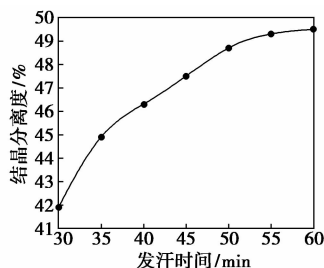


图 6 结晶分离度与发汗时间的关系

发汗时间对熔融结晶产品纯度的影响也是很明显的。在原料纯度相同的条件下,延长发汗时间能

使产品纯度和结晶分离度都显著提高。然而,并不是发汗时间越长越好。发汗时间越长,发汗液量就越大,由质量守恒定律可知,最后得到的产品就会越少,即产品的收率越低,这在大型工业中是不经济的。因此,应根据原料纯度、产品的目标纯度、产品收率等因素来确定适宜的发汗时间。从图 5、图 6 中可知,在 50 min 左右产品纯度、结晶分离度及产品收率均较高,此时的发汗升温速率约 0.5℃/min 左右。

3 结论

在相同条件下,利用翅片结晶器和板式结晶器结晶分离度及产品纯度明显高于传统管式结晶器。

利用熔融结晶方法提纯工业级苯甲酸的最优工艺条件为:苯甲酸熔融温度为 124℃,降温速率为 0.6 ~ 0.8℃/min,最优结晶终温为 119℃,结晶率控制在 60% ~ 65% 左右,发汗操作时间为 50 min,发汗终温为 122℃。在此条件下,可制备出纯度高于 99.5% 的苯甲酸产品。

参考文献

- [1] 赵迪麟主编. 化工产品应用手册[M]. 第 4 版. 上海:上海科学技术出版社,1994:464 - 465.
- [2] 吴鑫干,莫旭. 高纯度苯甲酸精制工艺评述[J]. 湖南化工, 2000,30(6):1 - 3.
- [3] 胡巧青. 溶析结晶法精制苯甲酸工艺研究[J]. 化学工程与装备,2010,7(7):11 - 17.
- [4] Molinarit J G D, Dodgson B V. Theory and practise related to the brodie purifier[J]. The Chemical Engineer, 1974, (7/8):460 - 464.
- [5] Funakoshi K, Uchida H, Takiyama H. Influence of reflux ratio on separation and purification of acrylic acid by inclined column crystallizer[J]. Journal of Crystal Growth, 2002, 237: 2251 - 2256.
- [6] 王静康. 工业结晶的现在与未来[J]. 化工工程, 1992, 20(2): 57 - 63.
- [7] 武汉有机实业有限公司. 苯甲酸的精制方法: 中国, 201010568840. X[P]. 2011 - 04 - 11.
- [8] 李士雨, 秦立军, 王静康. 熔融结晶技术用于制备高纯对二氯苯[J]. 化工装备技术, 1994, 15(4):1 - 4.
- [9] 贾春燕, 尹秋响, 张美景, 等. 利用熔融结晶法进行茛的提纯[J]. 化工学报, 2007, 58(9):2267 - 2269.
- [10] 许长春. 高纯对甲酚精制熔融结晶过程的研究[D]. 天津:天津大学化工学院, 2010. ■