

技术进展

对二甲苯结晶分离技术进展

陈亮¹, 肖剑¹, 谢在库¹, 于建国²

(1. 中国石化上海石油化工研究院, 上海 201208;

2. 华东理工大学化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237)

摘要:总结了工业上现有的对二甲苯(PX)结晶分离技术,重点介绍了针对高浓度PX原料而开发的对二甲苯熔融结晶分离技术,并对PX结晶分离工艺的开发提出了建议。进料PX浓度是结晶工艺路线选择的关键,而结晶过程的PX晶体粒度控制也十分重要;获得准确的PX结晶动力学数据是整个结晶分离工艺的关键;PX晶体洗涤塔是最有效的晶体提纯装置,将是未来PX结晶分离工艺开发的重点和难点。

关键词:对二甲苯;分离;悬浮结晶;层式结晶;洗涤塔

中图分类号:TQ026.5;TQ241.1

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2009)02-0010-05

Advances in *p*-xylene separation by crystallizationCHEN Liang¹, XIAO Jian¹, XIE Zai-ku¹, YU Jian-guo²

(1. Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, SINOPEC, Shanghai 201208, China;

2. State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Several industrial crystallization technologies in the para-xylene (PX) separation process are reviewed and commented. Those technologies especially for the separation of high PX concentration mixture are elaborated extensively. Some prospective suggestions on the development of PX crystallization technology are proposed. Which type of crystallization technology should be adopted depends on the availability of PX concentration level in the feed material. The crystal particle size distribution is an important control parameter in suspension crystallization process. The most important thing for a successful crystallization process design is the crystallization kinetics. Crystal wash column is the most efficient purification apparatus for the crystallization separation of PX, and it deserves more attention in the development of PX crystallization separation process in future.

Key words: *p*-xylene; separation; suspension crystallization; layer crystallization; wash column

对二甲苯(PX)是用量最大的C₈芳烃,是聚酯工业的重要原料,主要用于生产精对苯二甲酸(PTA)或精对苯二甲酸二甲酯(DMT),进而由PTA和DMT去生产聚酯(PET)^[1]。分离混合二甲苯是生产对二甲苯的主要方法。混合二甲苯简称C₈馏分,由对二甲苯(PX)、间二甲苯(MX)、邻二甲苯(OX)和乙苯(EB)组成,各组分间的沸点差异很小,PX与EB的沸点差为2.18℃,而PX与MX沸点差仅为0.75℃,因此采用传统的精馏方法难以实现良好的分离效果,工业上分离PX的方法主要有结晶分离法和吸附分离法2种。

在吸附法出现之前,结晶法是工业上唯一实用的PX分离方法。但是混合二甲苯在低温下形成的低共熔混合物限制了PX的最高收率只有65%左右,因而结晶分离法逐渐被吸附分离法所取代。近

年来,随着甲苯选择性歧化技术的应用,可以容易地由反应产物中获得PX质量分数为80%~90%的混合二甲苯。在分离高浓度的PX原料时,现有吸附分离法将难以适应,而结晶法因其能耗低、产品纯度高、生产设备简单且不使用溶剂和分离剂等优点,又重新受到了人们的青睐。

1 深冷结晶工艺

传统的生产PX的原料来源主要有催化重整生成油和裂解加氢汽油以及煤焦油副产物,由于受热力学平衡的限制,这些原料中的PX质量分数均不大于24%。为了达到较高的PX回收率,结晶过程需要在很低的温度下进行,深冷结晶工艺便是针对这种低浓度PX原料所开发的。

深冷结晶法通常都采用两级结晶过程,第1级

结晶温度为 $-62 \sim -68^{\circ}\text{C}$, 分离出 $85\% \sim 90\%$ 的粗对二甲苯, 再通过第 2 级重结晶分离出高纯度的对二甲苯。第 1 级结晶过程在于达到一定的回收率, 以利于提高整个工艺的回收率; 而第 2 级结晶过程则侧重于提高产品纯度, 以提高产品的附加值, 结晶温度为 $-20 \sim -10^{\circ}\text{C}$ 。由于混合二甲苯是一个多元体系, 其固液相图十分复杂, 在理论上能形成多个低共熔点, 从而限制了 PX 回收率的无限制提高 (PX 的总回收率在冷却到 -65°C 时仅能达到 65% 左右), 因此深冷结晶法中对二甲苯单程回收率较低, 二甲苯损失量和物料循环量都较大。而且在分离对二甲苯晶体时还需要相应的离心机、回旋过滤器等固液分离设备, 因此深冷结晶法中的设备投资和维护费用均较大。再加上当时的机械制造加工水平相对较低, 自动化控制技术相对落后, 使得深冷结晶工艺中许多设备的可靠性较差, 大型化困难, 结晶过程的维护保养费用较高, 因此深冷结晶法逐渐被后续开发的模拟移动床吸附分离技术所取代。

国外已工业化的 PX 深冷结晶工艺主要有美国 Amoco 公司^[2]、Chevron 公司^[3]、德国 Krupp 公司^[4]、日本丸善 Maruzen 公司^[5]、美国 Arco 公司的结晶分离工艺^[6]。各种深冷结晶工艺的流程基本相同, 区别在于制冷剂 and 制冷方式以及结晶器型式的不同。

2 熔融结晶工艺

随着对二甲苯需求量的日益增加, 直接从催化重整油和裂解汽油中生产和分离 PX 已远不能满足需求, 当前工业上常通过甲苯歧化和烷基转移工艺、 C_8 芳烃异构化工艺、甲苯选择性歧化工艺和甲苯甲基化工艺来增产 PX。在分离高浓度的 PX 原料时, 现有吸附分离法将难以适应, 因而国外石化公司又相继开发了多种 PX 结晶分离工艺。

2.1 GT-CrystPX 工艺

GT-CrystPX 工艺由美国 GTC 公司与美国 Lyondell 公司 (前 Arco 公司) 联合开发^[7-8], 属于对传统深冷结晶过程的改进, 只是由于现代加工制造业水平的提高和自动控制系统的应用, 使得该工艺中结晶设备的可靠性和规模得到了很大提高 (相应减少了所需的结晶级数和转动设备数量), 因而其竞争力也有明显提高。该工艺可以在稀的或富含 PX 的进料下操作。

对于稀的 PX 进料, 混合二甲苯加入到第一段进行冷却结晶 (停留时间大约 3 h, 结晶温度为 $-62 \sim -67^{\circ}\text{C}$, 由乙烯提供冷却), 然后第一段结晶晶

浆被离心分离, 得到含有 $80\% \sim 90\%$ PX 的粗晶, 而滤液被循环到二甲苯异构化装置。第一段结晶得到的 PX 粗晶经熔化后进入第二段进行重结晶 (结晶温度为 0°C , 用丙烷提供冷却), 晶浆经离心分离洗涤后得到高纯度的 PX 晶体。纯的 PX 晶体熔化后一部分作为产品排出, 一部分用来洗涤晶体, 而滤液则被循环到第一段。GTC 公司称, 对于稀的 PX 进料, GT-CrystPX 工艺比吸附技术的系统费用低, 而总的操作费用几乎相同。

对于富含 PX 的进料, 结晶法比吸附法具有更大的优势, 通过一步结晶就形成了高纯度的 PX, 然后滤液被送到结晶回收段以提高对二甲苯的回收率。GTC 公司称, 对于富含 PX 的进料, GT-CrystPX 工艺与吸附技术相比系统费用和操作费用都低, 目前已在 LG-Caltex 公司的 Yosu 芳烃装置 (产能 40 t/a) 上使用。

该工艺的主要优点是: 产品纯度和回收率都很高 (回收率 95% , 纯度大于 99.8%); 结晶设备简单, 易于实现无故障操作; 工艺设计简单, 投资少; 工艺操作灵活, 可以根据市场需要生产不同纯度的 PX 产品; 装置扩能容易, 只需增加串联操作的结晶器和离心分离等简单设备; 能充分利用进料中的 PX; 工艺设计灵活, 可利用一级制冷处理大浓度范围 (PX 质量分数 $75\% \sim 95\%$) 的原料; 通过结晶工艺的改进设计可采用多级结晶系统用于从稀 PX (质量分数 $< 22\%$) 进料中高效回收 PX 产品。

2.2 Mobil 工艺

美国 Mobil 公司开发的 PX 结晶分离工艺与 GT-CrystPX 工艺过程几乎完全相同^[9-10], 该结晶工艺由预冷却、结晶、离心分离和产品洗涤 4 部分组成, 为提高整个过程的 PX 回收率, 可相应增设回收段, 使结晶母液中的 PX 进行重结晶以回收, 回收段的结晶级数可根据实际情况和需要达到的 PX 回收率采用多级或单级, 各回收段的结晶器结晶温度依次降低, 以获得高的 PX 收率。该结晶工艺适用的原料浓度范围是 PX 质量分数大于 70% , 最好大于 80% ; 原料在结晶器中的停留时间为 $3 \sim 8 \text{ h}$, 最佳停留时间为 $4 \sim 8 \text{ h}$; 结晶温度为 $-18 \sim -10^{\circ}\text{C}$, 最佳结晶温度为 $-1.1 \sim -10.0^{\circ}\text{C}$; 回收率可达 $80\% \sim 90\%$; PX 纯度可达 $99.5\% \sim 99.8\%$ 。

2.3 BP 工艺

英国 BP 公司开发的 PX 结晶分离工艺与前 2 种结晶工艺基本相同^[11], 由结晶段和回收段组成, 其适用的原料浓度范围是 PX 质量分数至少大于

55% ~ 60%, 最好大于 60%; 原料在结晶器中的停留时间为 0.5 ~ 5.0 h, 最佳停留时间为 0.5 ~ 3.0 h; 结晶温度为 -12 ~ 13℃, 最佳结晶温度为 -1.1 ~ 13.0℃; 进料质量分数为 90% 时, 回收率可达 91% 以上; PX 纯度可达 99.8% 以上。

2.4 MWB 工艺

MWB 工艺^[12]由瑞士 Sulzer 公司开发, 采用降膜结晶技术, 属于动态层式熔融结晶过程, 目前全世界共有 60 多套装置在运行。该工艺核心装置是热泵结晶器, 它由提供传热表面的立管系统组成。二甲苯混合物从结晶器顶部进入, 在立管内部形成向下流动的薄膜, 被立管外部的致冷剂冷却后结晶析出, 改变致冷剂的温度, 便可进行晶体的发汗、融化过程。由于将结晶、发汗提纯和产品收集集中在同一台设备中完成, 因此该工艺的流程十分简单, 而且整个过程中除必要的泵阀外没有其他的转动件, 因而设备的维护和保养费用极低。

Sulzer 公司称将该工艺用于分离提纯对二甲苯, 对二甲苯纯度可达 99.9%, 回收率可达 90% 以上, 而且装置投资费用低、能耗和维修费用也低。但如果要实现连续性生产, 则还需要再配一套相同的结晶系统进行切换操作, 进而会增加设备投资。该工艺也可配合 Sulzer 公司开发的静态熔融结晶装置使用, 此时对二甲苯回收率可达到 96% 以上。

2.5 PROABD 工艺

PROABD 工艺由法国 John Brown 公司的一个部门 BEFS PROKEM 开发^[13], 属于静态层式熔融结晶过程(MSC)。该工艺现属法国 Litwin 公司, 最早是用于煤焦油副产物如萘和蒽的分离提纯, 现已广泛应用于精细化学品、石化产品、食品和药品中间体的分离提纯, 目前全世界范围共有 60 多套工艺装置采用此技术。PROABD 工艺用于 PX 提纯, PX 纯度可达到 99.9% 以上, 回收率能达到 95% 以上, 而且其能耗在相同的产品纯度和回收率条件下要比降膜结晶过程更低。该工艺的核心装置是一台专门为对二甲苯回收而设计的结晶器, 该结晶器包含用于加热和冷却的传热表面和促使结晶固相和液相更好分离的专用内部构件。结晶温度通常要降低到现有控制条件以下, 以便形成大的结晶, 最后形成一种结晶网或结晶床, 而含杂质的母液靠重力排出。母液可以在现有的吸附装置或结晶装置中回收加工, 或者直接作为混合二甲苯出售。当母液排放完成后, 结晶器内的结晶网就好像传质塔中的填料, 再利用熔融的纯产品进行洗涤以清除黏附在晶体上的杂质。还

可以利用发汗操作进一步提高晶体纯度, 最后将晶体熔融, 并将纯的对二甲苯排到产品罐中。取决于结晶器的设计和静态操作, 形成结晶的对二甲苯纯度甚至可接近 100%。

2.6 PX Plus XP 工艺

PX Plus XP 工艺由美国 UOP 公司、Raytheon 公司(Badger)和荷兰 Niro 公司(德国 GEA 集团)联合开发^[14-15], 该工艺使用立式刮刀结晶器, 其特点是使用了 Badger/Niro 螺杆式洗涤塔(与离心操作相反)。

来自结晶器的晶浆进入到洗涤塔底部, 塔内的螺杆装置推动塔内晶浆向上移动。随着母液被逆流的对二甲苯洗掉, 晶体被压实。晶体在床顶被刮落, 并在循环纯二甲苯的顶部流化。形成的晶浆被加热到使晶体熔融, 从熔融器中流出的物流分成 2 股: 一股是纯的产品, 另一股回流到洗涤塔作洗液。据称, 该工艺可得到纯度为 99.9% 的对二甲苯, 回收率可达 93.5%。

为了得到高纯度产品, 无论是 PROABD 工艺还是 MWB 工艺, 都需要以高浓度 PX (质量分数 > 90%) 作为原料, 否则都必须至少进行 2 次结晶。另外 3 种结晶工艺(GTC、Mobil、BP)属于悬浮熔融结晶, 都需要从母液中分离 PX 晶体, 并用纯对二甲苯产品洗涤晶体。PX Plus XP 工艺虽然也属于悬浮熔融结晶, 但是由于使用了晶体洗涤塔, 因而无需晶体和液体分离, 基本不循环对二甲苯, 因而似乎是能效最高的工艺, 可以有效地用于改造现有结晶装置。

GTC、Mobil 公司和 BP 公司的 PX 结晶工艺属于对传统深冷结晶方法的升级, 主要由结晶、固液分离、洗涤 3 部分组成, 工艺流程较复杂, 但是工艺设备较简单。即以结晶分离为核心, 配以离心分离和晶体洗涤过程, 再根据需要配以母液的回收系统以提高 PX 的回收率。PROABD 工艺和 MWB 工艺属于层式结晶法, 无需固液分离步骤, 而且由于能利用晶体的发汗提纯机理, 因此所得产品纯度较高, 主要用于产品纯度的进一步提高, 通常放在悬浮结晶工艺之后。UOP 公司的结晶工艺属于新型的结晶方法, 主要由结晶、洗涤 2 部分组成, 无需固液分离步骤, 工艺流程较简单, 但是晶体洗涤塔的设计和操作较困难。

3 晶体洗涤塔的研究现状

PX 产品晶体的纯度最终取决于 PX 晶体与母液的固液分离效率, GTC、Mobil 公司和 BP 公司所开发的结晶工艺之所以能与吸附法竞争, 一方面是由于

对结晶工艺进行了优化(增设了结晶母液回收系统),更重要的方面是得益于固液离心分离技术的发展。传统的PX二级深冷结晶工艺中,第1级结晶所得晶体多为细长的针状,给过滤带来困难,通常所得PX晶体纯度为80%~90%;第2级结晶所得晶体为圆柱状,过滤较容易,而且第2级结晶操作温度较高,故母液黏度降低,有利于固液分离。近代离心分离技术的发展,虽然使得离心分离过程的处理能力和效率都得到了很大提高,但是为进一步提高PX产品晶体的纯度,通常在离心分离后还需要用纯的PX晶体熔融液来洗涤PX产品晶体。晶体洗涤塔由于能在同一装置中同时实现晶体的逆流洗涤、发汗和重结晶提纯效果,因而一直是熔融结晶领域的一个热点,而将晶体洗涤塔应用于PX的分离提纯也受到了广泛关注。

美国Phillips石油公司最早开发了活塞式结晶器和脉冲式结晶器^[16-17],并在工业上用于PX的分离提纯。在晶体洗涤提纯塔中,通过活塞或脉冲来控制晶体床层的运动,大部分母液通过安装在洗涤塔上部的过滤网压出,晶体床层移到底部的熔融段时,经加热器的加热使晶体熔化成熔融液。如果该熔融液达到所要求的纯度,即可从塔底引出作为产品。

日本吴羽化学工业株式会社(Kureha Chemical Industry Co., Ltd.)开发了另一种机械型晶体洗涤塔(KCP)^[18],结晶器中的粗晶经固液分离后,由晶体洗涤塔下部侧面的螺旋输送加料机送入晶体洗涤塔。洗涤塔内装有螺旋搅拌桨,将塔底的粗晶输送到塔顶熔融段,晶体在熔融段熔化,一部分作为产品排出,一部分作为回流液从塔顶向下流动,洗涤晶体表面黏附的母液。为了使由上而下的高纯度回流熔融液能均匀良好地与晶体接触,通常在提纯塔中垂直安装2根旋转方向相反的螺旋搅拌桨,一方面使塔内的晶体被粉碎,另一方面向上输送晶体,使晶体与回流液进行有效地接触,完成重结晶与逆流洗涤过程。

澳大利亚联合碳化公司(Union Carbide Australia Limited)开发了重力沉降型晶体洗涤塔(Brodie)^[19],已在工业上用于PX的分离提纯。它由回收段、精制段、提纯段和熔融段组成,其回收段和精制段内安装水平刮刀以输送晶体,为了保证回收段和精制段的物料处于规定的低饱和度下,将回收段和精制段设计成圆锥形。在提纯段和熔融段,晶体在洗涤塔中依靠自身重力向下沉降,与来自底部熔融段热的

晶体熔融液进行逆流洗涤提纯。

日本月岛株式会社(Tsukishima Kikai Co., Ltd.)开发的4C(Countercurrent cooling crystallization)结晶工艺^[20],保持Brodie结晶器的基本思路,已在工业上用于PX的分离提纯,据称PX产品晶体纯度最高可达到99.999%。为了实现更稳定的操作,它使用3个独立的搅拌型结晶器代替了Brodie结晶器中的回收段和精制段,便于结晶过程的实际操作与控制。晶体与母液在结晶器内被搅拌,以加速晶体的成长,生成大颗粒的晶体。在结晶器的上部有沉降澄清段,晶体沉降后由进料泵抽出送至洗涤塔。洗涤塔的下半部在熔点附近操作,经发汗和回流液的洗涤,在塔底得高纯产品。

荷兰TNO公司开发了一种水力学型晶体洗涤塔(TNO-Thijssen)^[21],与Badge/Niro工艺中机械型晶体洗涤塔不同,该洗涤塔中的晶体床层依靠母液向外排出时所产生的水力来驱动,因而其内部运转部件少,结构简单且能耗较低。实验室研究表明,该洗涤塔可用于200多种有机物如对二氯苯、对二甲苯的分离提纯,通过单级结晶便可获得很高的产品纯度(>99.9%)和回收率。

晶体洗涤塔的开发难点在于要确保洗涤塔中固液两相的稳定逆流接触,并涉及固液两相的传质和传热。由于晶体与其熔融液之间密度相差很小,晶体如果依靠自身重力沉降,则沉降速率小,在洗涤塔中的停留时间较长,虽然能充分发挥晶体发汗提纯效果,提高产品纯度,但是降低了装置的生产能力。如果使用外力推动晶体床层的运动,则又要在洗涤塔中增设运动组件,这样会增加洗涤塔设计和操作的难度。

4 结晶法与吸附法的联合

GTC、Mobil公司和BP公司对传统深冷结晶工艺进行升级的一个重要举措是增设了结晶母液的回收系统,由于结晶母液中PX浓度较低,因而适宜采用吸附法进行回收,但也可以采用结晶法进行回收。结晶法与吸附法有2种联合方式:一种是联合工艺,如UOP公司的PX Plus + Badger/Niro工艺,来自STDP工序的高浓度PX原料进入结晶工序得到高纯度PX产品,结晶工序的母液则与其他来源的低浓度PX原料进入吸附工序,得到高纯度PX产品。另一种是耦合工艺,如法国Axens(IFP)公司的Eluxyl工艺^[22],其他来源的低浓度PX原料进入吸附工序,得到较高浓度的PX原料,然后与来自STDP工序的

高浓度 PX 原料一同进入结晶工序得到高纯度 PX 产品,结晶工序的母液则返回到吸附工序,作为吸附工序的进料。

5 结论

(1)应根据原料 PX 浓度选择合适的结晶工艺。低浓度 PX 原料宜采用吸附法分离,而不宜采用传统的深冷结晶工艺分离。高浓度 PX 原料宜采用熔融结晶工艺进行分离,并最好与吸附法进行联合,以回收母液中的 PX,提高整个工艺的回收率。如果要得到更高纯度的产品,可以与层式熔融结晶工艺(如 MWB 工艺和 PROABD 工艺)进行联合。

(2)PX 结晶工艺主要由结晶和固液分离 2 个过程组成。结晶过程中,获得准确的 PX 结晶动力学数据对 PX 结晶过程和晶体粒度进行控制将是整个结晶工艺成败的关键。固液分离过程中,大颗粒 PX 晶体有利于提高固液分离效率,并能减少母液包藏,提高产品晶体纯度。

(3)晶体洗涤塔是一种高效的晶体提纯装置,可以用来取代固液分离过程。晶体洗涤塔的工艺开发是未来 PX 结晶分离工艺的研究重点和难点。

参考文献

- [1] Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology [M/OL]. New York: John Wiley & Sons Inc, 2001 [2008-2-18]. <http://www.mrw.interscience.wiley.com/kirk>.
- [2] Standard Oil Company. Process for the recovery of paraxylene: US, 3177265 [P]. 1965 - 04 - 06.
- [3] Chevron Research Company. *p*-Xylene process: US, 3467724 [P]. 1969 - 09 - 16.
- [4] Krupp Koppers GmbH. Process for making *p*-xylene with a purity of more than 99.8% by weight: US, 5055630 [P]. 1991 - 10 - 08.
- [5] Maruzen Sekiyu Kabushiki Kaisha. A process and apparatus for manufacturing high purity *p*-xylene: GB, 949161 [P]. 1964 - 02 - 12.
- [6] Desiderio R J. Pure *p*-xylene by single stage [J]. Hydrocarbon Processing, 1974, 53(8): 81 - 94.
- [7] Gentry J C, Kumar S, Lee H M. Innovations in paraxylene technology [R/OL]. Houston, Texas: GTC Technology Corporation, 2001 [2008-2-18]. [http://www.gtchouston.com/articles/Innovations in Paraxylene Technology . pdf](http://www.gtchouston.com/articles/Innovations%20in%20Paraxylene%20Technology.pdf).
- [8] GTC Technology Corporation. Paraxylene production [R/OL]. Houston, Texas: GTC Technology Corporation, 2001 [2008-2-18]. [http://www.gtchouston.com/articles/Paraxylene Production . pdf](http://www.gtchouston.com/articles/Paraxylene%20Production.pdf).
- [9] Mobil Oil Corporation. Crystallization of paraxylene from high purity paraxylene feeds: US, 5448005 [P]. 1995 - 09 - 05.
- [10] Mobil Oil Corporation. Single temperature stage crystallization to recover paraxylene: US, 5498822 [P]. 1996 - 03 - 12.
- [11] BP Corporation North America Inc. Energy efficient process for producing high purity paraxylene: US, 6565653 [P]. 2003 - 05 - 20.
- [12] Sulzer Chemtech AG. Fractional crystallization [R/OL]. Winterthur: Sulzer Chemtech AG, 2008 [2008-2-18]. [http://www.sulzerchemtech.com/Portaldata/11/Resources/Brochures/MTC/Fractional_Crystallization-e . pdf](http://www.sulzerchemtech.com/Portaldata/11/Resources/Brochures/MTC/Fractional_Crystallization-e.pdf).
- [13] Befs Prokem SA. Process for the purification of organic products by fractionated crystallization at a variable circulation rate: US, 6454853 [P]. 2002 - 09 - 24.
- [14] UOP. Crystallization [R/OL]. Des Plaines: UOP, 2008 [2008-2-18]. [http://www.uop.com/objects/badger_niro_cryst . pdf](http://www.uop.com/objects/badger_niro_cryst.pdf).
- [15] UOP. PX-Plus XP [R/OL]. Des Plaines: UOP, 2008 [2008-2-18]. [http://www.uop.com/objects/54pxplusxp . pdf](http://www.uop.com/objects/54pxplusxp.pdf).
- [16] Philips Petroleum Company. Continuous extractive crystallization process: US, 2540083 [P]. 1951 - 02 - 06.
- [17] Philips Petroleum Company. Continuous fractional crystallization process: US, 2540977 [P]. 1951 - 02 - 06.
- [18] Kureha Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha. Apparatus for purifying crystals comprising a stirrer with fins forming a discontinuous spiral: US, 3770386 [P]. 1973 - 11 - 06.
- [19] Union Carbide Australia Limited. Solid-liquid continuous countercurrent purifier method and apparatus: US, 3645699 [P]. 1972 - 02 - 29.
- [20] Tsukishima Kikai Co Ltd. Countercurrent cooling crystallization and purification method for multi-component molten mixture: US, 4588414 [P]. 1986 - 03 - 13.
- [21] TNO. Melt crystallization [R/OL]. DT Apeldoorn: TNO, 2005. [2008-2-18]. [http://www.tno.nl/downloads/Melt crystallization1 . pdf](http://www.tno.nl/downloads/Melt%20crystallization1.pdf).
- [22] Institute Francais du Petrole. Process for production of paraxylene comprising a high-temperature crystallization with at least one stage and a partial melting of the crystals: US, 6111161 [P]. 2000 - 08 - 29. ■

欢迎登陆《现代化工》网站

现代化工网站是由中国化工信息中心《现代化工》编辑部主办的,目前开通近 10 年,已成为编辑部和外界联系的重要纽带和科技信息发布的窗口。为了丰富内容,为浏览者提供更多有价值的信息,编辑部已对网站进行了全新改版。改版后的《现代化工》网站不但可以提供电子版期刊内容,同时增设了“焦点论坛”、“专家介绍”、“企业推介”、“跨国公司动态”、“科技动态”、“行业信息”、“新技术新产品推介”、“会展信息”、“产品展示”等全开放栏目。欢迎登陆《现代化工》网站 <http://www.xdhg.com.cn>。