

文章编号:1007-6492(1999)01-0075-04

新型通气法精制萘的研究

周彩荣, 李惠萍, 钟 贤

(郑州工业大学化工学院, 河南 郑州 450002)

摘 要: 利用两相流原理对新型通气结晶法精制萘进行了系统的研究. 考察了通气流率、结晶温度、发汗温度、结晶时间对结晶率 and 产品产率的影响, 用线性回归法求得了在推荐结晶条件, 结晶率与通气流率、结晶温度、发汗温度诸因素间的关系, 以及产品产率与发汗温度间的关系. 采用新型通气结晶法精制萘, 单级结晶收率达 65% 以上.

关键词: 萘; 结晶; 通气

中图分类号: TQ 241.52

文献标识码: A

0 引言

萘是有机合成工业的一种重要原料.

目前, 我国萘的来源主要是焦化厂生产的焦化萘. 煤在炼焦时所生成的焦油中, 含有萘及其伴生物, 在生产工业萘, 特别是精萘时, 必须充分考虑萘的伴生物组成和性质^[1]. 工业萘进一步精制成精萘, 在技术上有难度, 经济上也不合算, 其主要原因是其中含有的硫杂茛的沸点与萘非常接近, 常压下, 萘的沸点为 217.96 °C, 硫杂茛的为 219.9 °C. 但二者的结晶点差别较大, 萘的结晶点为 80.27 °C, 硫杂茛的为 31.34 °C. 国内外萘精制的原理大体上可分为两类: 一类为利用萘与硫杂茛化学反应性的差别, 制造方法有酸碱洗涤法和催化加氢法^[2], 前者工艺简单但收率低, 产品纯度不高, 且有三废; 后者设备复杂, 投资大, 操作费高, 所以生产成本低. 另一类是利用萘与硫杂茛的结晶点的差别, 通气结晶法解决了能源紧张和环保的难题, 其优点在于设备结构简单, 无运动部件, 操作周期短, 能耗低, 易于实现自动化, 基本上无三废^[3].

针对我国大部分焦化厂只生产工业萘, 尚无精萘生产装置的现状. 我们在实验室进行了该法研究, 寻求最佳工艺条件, 为生产提供依据.

1 通气结晶法的原理

在一定温度下, 将气体通入熔融物中进行结

晶, 当气体通过熔融物时, 随着气体流率的增加, 将会出现如下几种流型:

(1) 气泡流: 其特征是液相为连续相, 气体以气泡形式均分散在液相内. 气泡上升过程中, 液相有一定的湍动, 但对于管壁附近的滞流层影响不大.

(2) 盾状流: 液相为连续相, 随着气体流率的增大, 气泡在上升时发生合并, 形成直径与管径相近的盾状气泡, 且间歇出现, 此时壁或晶层表面液层变薄, 而气泡上升时造成泡后液体横向流动, 使混合强度增大, 从而增大管壁或晶层表面与液体主体之间温差和浓差.

(3) 弹状流: 当气体流率再继续增大, 气泡上升不断合并和逐渐增大, 形成直径与管径几乎一致的园管形大气泡, 气泡头部呈弹头状, 且周期出现, 并以较快的速度上升, 在管壁或晶层表面和气泡之间, 有向下流的液膜, 而在弹状气泡上升时, 它的尾部液体重新汇聚于管中心, 造成熔融液的横向混合, 使熔融液相主体的温差和浓差减少, 从而使得管壁或晶层表面与熔融液相主体之间的温差与浓差增大.

(4) 泡沫流: 随着气体流率进一步增大, 气液两相由于剧烈混合与湍动, 呈现泡沫状, 结果造成气液两相一起排出.

显然, 只有盾状流与弹状流才有利于熔融物的结晶, 至于在该两种流型范围内的气速大小, 应根据晶体的结构特征确定.

收稿日期: 1998-09-29; 修订日期: 1998-10-20

作者简介: 周彩荣 (1958-), 女, 江苏省沭阳县人, 郑州工业大学副教授, 硕士, 主要从事有机合成及热力学方面的研

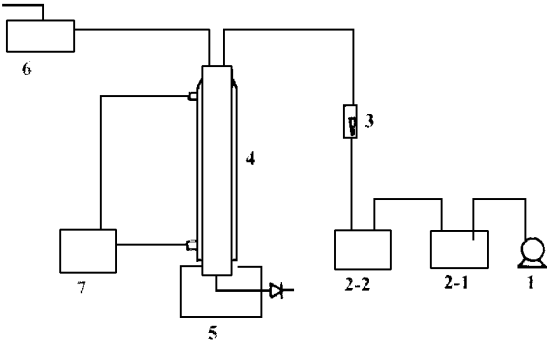
2 实验部分

2.1 原料

安阳钢铁公司焦化厂产工业萘, 结晶点为 79.5℃.

2.2 实验流程与装置

单级结晶制精萘的实验流程与装置见图 1.



1. 气体压缩机或气瓶 2-1, 2-2. 分离过滤器
3. 流量计 4. 结晶器 5, 7. 超级恒温水浴
6. 捕集器

图 1 单级通气结晶流程示意图

为了便于观察气液两相流型与结晶过程, 结晶器采用玻璃套管且分上下两段, 上段为结晶段, 下段为保温段, 结晶器中有气体引入管. 结晶器上下两段温度分别由两台 501 型恒温水浴控制.

气体由气瓶或 WKB-1 型无油空压机经分离过滤器、转子流量计进入结晶器, 与熔融后加入结晶器的原料接触, 鼓泡通过结晶器, 不断调节结晶器夹套内的水温. 待结晶结束后, 关气源, 放母液, 然后对结晶进行发汗, 即得到产品.

2.3 分析方法

实验过程中的关键问题是控制结晶点, 其测定方法按 GB 3069-86 进行.

3 实验结果及讨论

3.1 气体流量的确定

在预定结晶温度下, 调节气体流量, 观察气体两相流型, 其结果见表 1.

表 1 气体流量与流型

气体流量 (L/h)	气液两相流型
10	气泡流, 单个气泡分散于液相中
20	除单个气泡外, 还出现盾状气泡
30	主要为盾状气泡
50	开始形成弹状流, 尾部夹有小气泡
60~100	稳定弹状流, 且气泡高度随气速增加而增长

根据萘的晶体结构特点, 实验表明气体流量以形成稳定的弹状流为好.

3.2 结晶温度的确定

3.2.1 结晶率与结晶温度的关系

结晶温度在实验过程中是通过循环水的温度来控制的, 结晶率(R) 定义为单位重量原料(W) 经过通气结晶后能获得的晶体量(G), 即

$$R = \frac{G}{W} \quad (1)$$

当结晶时间相同时, 结晶率与结晶温度的关系如图 2. 图 2 中 a, b, c 通气流率分别为 60, 50, 30 L/h. 由图可见, 当通气流率相同时, 结晶率随结晶温度降低而增加, 因而结晶温度不宜选高; 当结晶温度相同时, 通气流率随着结晶温度的增高, 对结晶率的影响差别缩小, 但随着结晶温度的降低, 对结晶率影响的差别增大, 且表现为通气流率愈大, 结晶率愈高. 这主要是因为萘为片状结晶, 弹状流更有利于片状晶体的传递过程.

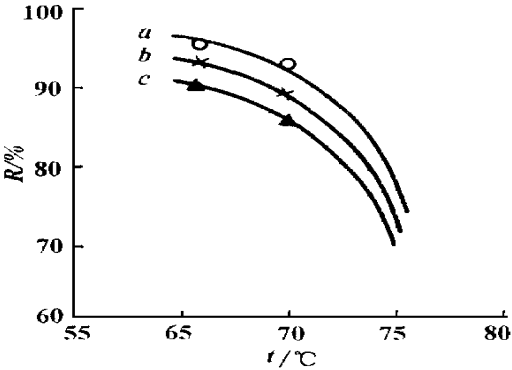


图 2 $R-t$ 关系图

3.2.2 结晶率与结晶时间的关系

在相同的通气流率下, 考察了结晶温度为 70℃和 75℃时, 结晶率与结晶时间的关系, 如图 3 所示. 可知: (1) 随着结晶时间的增加, 结晶率迅速增大, 当达到一定时间后, 结晶率增加平缓; (2) 结晶率相同时, 结晶温度低, 则结晶时间短.

3.2.3 结晶温度与产品产率的关系

在通气流率、结晶时间和发汗条件均相同的条件下, 结晶温度与产品产率的关系如图 4 所示, 结晶温度为 70℃时, 单级结晶产品产率最高.

由以上实验结果, 确定结晶温度为 70℃. 从理论上分析来看, 结晶温度低, 结晶速率大, 结晶颗粒小, 包藏母液量大, 发汗时其熔量也大, 最后产品产率低; 结晶温度过高, 结晶速率小, 晶层包藏母液量小, 但结晶率低, 发汗后产品产率也较低. 所以综合考虑, 其结果以 70℃为好. 70℃时, R 与 u , R 与 t , 以及 y 和 t 的关系用线性回归拟

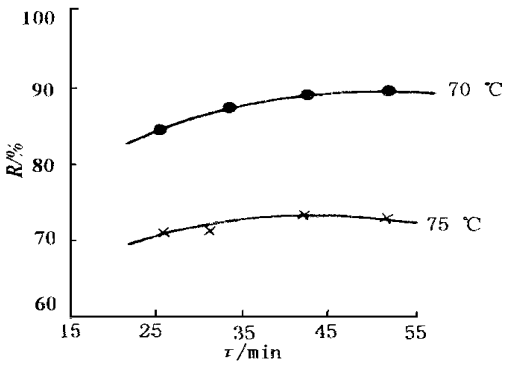


图 3 $R \sim \tau$ 关系图

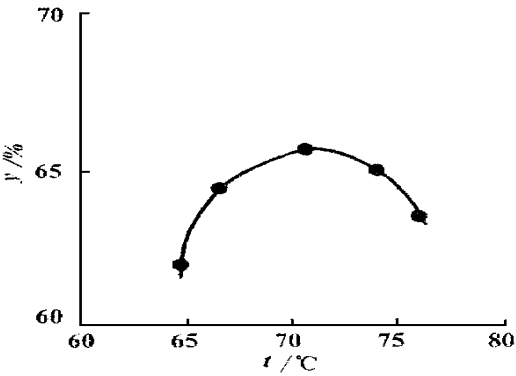


图 4 $\gamma \sim t$ 关系图

合得到如下:

$$R/\% = 78 + 0.235u \quad (\gamma = 0.99932), \quad (2)$$

$$R/\% = 61.9942 + 1.1954\tau - 0.01271\tau^2 \quad (\gamma = 0.99157), \quad (3)$$

$$\gamma/\% = -758.4 + 23.403t - 0.1659t^2 \quad (\gamma = 0.99681), \quad (4)$$

3.3 发汗温度的确定

3.3.1 产品结晶点与发汗温度间的关系

在相同结晶条件下,获得的粗产品,经过相同的发汗时间,产品的结晶点与发汗温度的关系用线性回归得到,如图 5.

$$t_m = 345.21 - 6.7739t_F + 0.04318t_F^2 \quad (r = 0.9820) \quad (5)$$

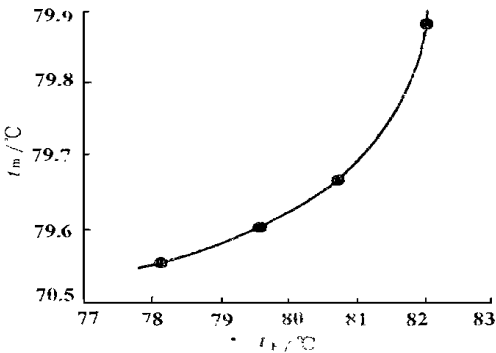


图 5 $t_m \sim t_F$ 关系图

由此可见,以相同的粗产品,经过相同的发汗时间,产品的结晶点随着发汗温度的增加而增加,这说明发汗是提高产品纯度的一个重要环节.发汗过程不改变晶体的结构,主要是将晶体中包藏的母液除去.

3.3.2 产品产率与发汗温度的关系

发汗是提纯的手段,产品的产率与发汗温度间的关系如图 6,由线性回归得到:

$$y/\% = 181.6618 - 1.4734t_F \quad (r = -0.97933) \quad (6)$$

由此可见,产品产率随着发汗温度增加而减小.这是由于发汗温度高,越易于将晶体中包藏母液的同时,也会使产品共融量增大.

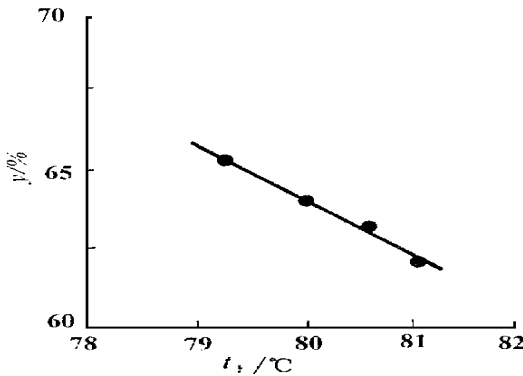


图 6 $\gamma \sim t_F$ 关系图

综上所述,发汗温度的高低,取决于产品结晶点的要求.从实验结果来看,发汗温度在 79.5~80.5 °C 之间较为适宜.

4 结论

(1) 以工业萘为原料,利用新型通气分步结晶,可以制取精萘,结晶点大于 79.6 °C,单级收率达 65% 以上.

(2) 气体流体以形成稳定的弹状流为好,结晶温度在 70 °C,结晶时间 20~30 分钟为宜.

(3) 发汗温度为 79.5~80.5 °C,为了进一步提高产品结晶点,可将发汗温度提高,但产品产率下降较大.

符号说明

G —— 晶体量(g)	W —— 原料重量(g)
R —— 结晶率	γ —— 产品产率
r —— 复相关系数	τ —— 结晶时间(min)
t —— 温度(°C)	u —— 气体流量(L/h)
下角标:	
F —— 发汗	m —— 产品结晶点

参考文献

京:化学工业出版社,1989.

[2] 尹玉田·蔡精制的实验研究[J]·煤化工,1989,4

[3] 王兆熊,高晋生·焦化产品的精制和利用[M]·北

(3):36—40.

Study on Separation of Napht halene by the Bubbling Crystallization Method

ZHOU Cai 一rong , LI Hui 一ping , ZHONG Xian

(College of Chemical Engineering ,Zhengzhou University of Technology ,Zhengzhou 450002,China)

Abstract :The separation of napht halene was studied by the bubbling crystallization method .The influence of such factors as the rate of gas ,crystallization temperature ,sudurific temperature ,and crystallization time on the rate of crystallization was discussed .The relationship equations between crystallization rate and dif - ferent factors were deter mined in this paper .The yield is more than 65% by one step bubbling crystalliza - tion .The total yield and purity will increase if the step number of bubbling crystallization is raised .

Key words :napht halene ; crystallization ; bubbling

河南省‘ 模具、材料工程与装备’ 重点学科
开放实验室在我校建立

为进一步提高我省高等教育教学和科研水平,培养一批有一定学术影响力的学科带头人,增强竞争力,进一步推动学科建设的水平和质量,更好地服务于河南省的经济发展和 社会进步,省教委在多年重点学科 建设的基础上,将集中资金,以一些重点学科(群) 为依托,建设七个省高等学校重点学科开放实验室. 我校申报的‘ 模具、材料工程与装备’ 重点学科开放实验室已被省教委确定列为重点建设计划. 省教委于 1998 年 10 月 19 日至 20 日组织了以李俊贤院士(工程院) 为组长的专家组对实验室的建设、目标规划等进行了论证. 专家们在审阅论证报告、对学科点实地考察、听取学科带头人申长雨教授的情况汇报后,围绕申请单位的汇报内容及其论证报告进行了认真地讨论,就实验室的建设目标、研究方向、经费预算等进行了充分地论证,一致通过论证报告,并建议尽快实施.

“ 模具、材料工程与装备” 重点学科开放实验室由我校模具及橡塑制品成型技术、铸造、化工机械及有机化工四个省部级重点学科组成,涵盖‘ 材料加工工程’ 和‘ 化学工艺’ 两个博士点. 实验室的主要任务是研究材料的制备、成型加工、成分和结构及它们与性能和功能之间的关系;建立和发展材料设计和材料加工的计算机辅助设计、模拟及加工理论;开发模具设计制造新技术及材料制备、加工新工艺;培养模具及材料合成加工、制备方面的人才. 其主要研究方向包括:高分子材料成型加工过程的计算机模拟、模具计算机辅助设计与制造技术、快速凝固及新型合金材料、过程装备材料的研究开发、有机合成材料研究及应用.