

气泡结晶法精制对二氯苯的研究

王训道 周彩荣 钟 贤*

(郑州工学院化学工程系)

摘 要: 本文介绍了气泡结晶法的原理及特点, 运用该法从氯苯生产副产品混和二氯苯中分离提纯出纯度 $> 99.5\%$ 的对二氯苯, 并确定了分离级数及各级工艺条件。

关键词: 分步结晶, 气泡结晶, 副产品, 对二氯苯

中图分类号: TQ420

高纯度对二氯苯是一种精细化工产品, 可作为防蛀防霉剂, 广泛用于衣服、图书、档案以及毛纺工业、皮革工业的防蛀防霉, 还可用于室内空气的除臭。此外, 对二氯苯也是重要的有机化工原料, 用于农药、染料等工业。近年来用于生产一种耐热性能好、不溶于任何溶剂、机械强度高, 且有阻燃性, 易于加工的工程塑料——聚苯硫醚 (PPS) 树脂。

目前, 国内对二氯苯的年产量仅 3000~4000 吨, 主要来源有: 一类是将氯苯生产中的副产品混和二氯苯进一步分离而得。主要生产厂有锦西化工厂、南京化工厂和天津化工厂等。另一类就是苯的定向氯化生产混和二氯苯, 然后分离出对二氯苯, 这将是今后对二氯苯的主要来源。据预测, 今后五年内, 我国定向氯化生产混和二氯苯的年产量将达 4 万吨。主要生产厂有山东农药厂、南通农药厂等。

混和二氯苯是同分异构体的混和物, 沸点差不足 6°C , 相对挥发度仅 1.159, 属难分离物系。若采用一般的精馏方法, 不仅所需要的理论板数多、回流比大、能耗高, 而且难以得到高纯度的产品。目前, 国内采用的主要分离方法有重结晶法、乳化法和特殊精馏法。但分离效果都不太理想, 难以获得高纯度产品。而作为防蛀防霉剂时, 必须要求对二氯苯的纯度 $> 99.5\%$, 否则其中邻二氯苯等强溶剂必将污染损坏衣服、图书、档案等。为此, 有必要寻求一种新的分离提纯方法。

作者采用一种新型的分步结晶方法——气泡结晶法从氯苯生产的副产品混和二氯苯中分离提纯对二氯苯, 该法对于定向氯化的混和二氯苯的分离, 效果更佳。目前已完成了实验室研究, 正与河南化工厂合作进行中试生产。

* 收稿日期: 1993-08-16

1 气泡结晶法原理

气泡结晶法是八十年代初期西德 Rütger 公司在 Sulzer-MWB 法基础上开发的, 它具有设备结构简单、无运动部件、易维修、操作周期短、易于实现自动化、能耗低、效率较高等优点。该法自开发以来, 一直被认为是大有发展前途的结晶方法, 但有关资料相当保密, 至今未见报道。

气泡结晶法就是在一定温度下, 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, 会依次出现气泡流、盾状流、弹状流和泡沫流等流型。但是, 只有弹状流才有利于结晶。

弹状流中, 液相为连续相, 气泡在上升过程中不断合并和逐渐长大, 形成直径与管径相近的圆柱形的大气泡, 气泡头部呈弹状, 如图 1 所示。气泡周期出现, 并以较快速度上升, 在管壁 (或晶层表面) 和气泡之间, 有向下流动的液膜, 当弹状气泡上升时, 其尾部液体重新会聚于管中心, 产生剧烈湍动, 强化熔融液的横向混和, 使融液相主体的温差和浓度趋于均匀, 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。

气泡结晶器如图 2 所示。

- 图中: 1. 导热介质入口
2. 导热介质出口
3. 放料口 4. 加料口
5. 结晶器夹套
6. 结晶管 7. 导气管
8. 支架 9. 气体出口

2 实验

2.1 原料

河南化工厂生产氯苯副产品混和二氯苯, 呈黄褐色, 其凝固点为 19~21℃, 其中对二氯苯含量为 50% (wt.)。

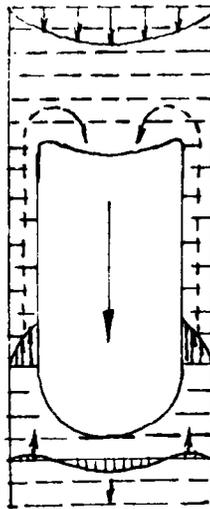


图 1

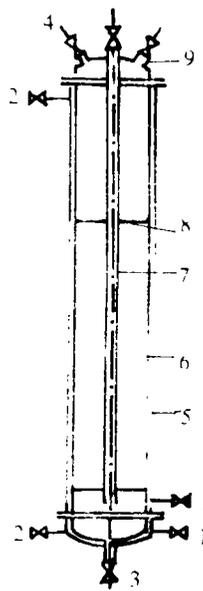


图 2

2.2 实验流程与装置

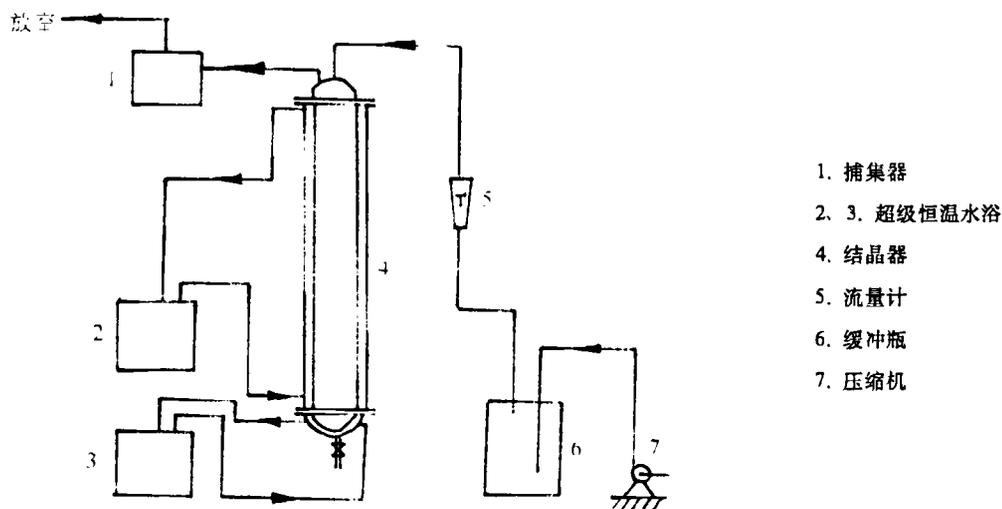


图3 实验流程图

结晶器分为上下两段，上段为结晶段，下段为保温段。为了便于观察流型和结晶过程，实验采用玻璃双套管，结晶管内径为 37mm，长为 2000mm，外夹套管为 $\phi 60 \times 3$ mm。

2.3 实验

将原料熔融后加入结晶器，加入一定量气体，调节结晶器夹套内的水温，待结晶结束后，关闭气源，放母液，然后对结晶进行发汗，之后即可得到本级产品。

为了得到高纯度的产品，实验分多级进行。前一级的产品作为下一级的原料，每一级的发汗液返回本级作为原料，后一级母液返回前一级作为进料，第一级母液送回精馏分离提纯邻二氯苯，并回收对二氯苯以提高收率。

2.4 分析检验方法

a、原料、母液、发汗液、中间产品和最终产品的凝固点采用国标规定的双套管法测定。最终产品用色谱分析其组成。

b、各部分进料、母液、发汗液及各级产品均用称重法计量，以便计算收率及总的物料平衡。

3 结果与讨论

3.1 分离级数

实验证明，通过三级结晶，产品对二氯苯的凝固点 $> 52.8^{\circ}\text{C}$ （未加干燥剂测得，本文中所测得的凝固点均为未加干燥剂下测定的），符合 JIBK4102-83 标准。

3.2 各级操作条件

经正交实验设计，对各级操作条件进行了优化，其结果如表 1 所示。

表1 三级的最优化操作条件

级别	起始降温温度 ℃	气速 L/h	降温速度 ℃/min	降温终点 ℃	结晶保温时间 min	升温速度 ℃/min	升温终点 ℃	发汗保温时间 min
1	21	30~50	1/9~2/7	0	20	1/3	28~30	10
2	48			19			46~48	
3	53			35		1/2	49~51	

注: 表1中所有温度均为导热介质进入夹套时的入口温度。

3.3 各级产品收率及凝固点

根据优化的操作条件, 各级实验得到结果示于表2。

表2 各级产品收率、凝固点及纯度

级别	收率(%)*	凝固点(℃)	纯度(wt. %)
1	25~30	>47.0	—
2	70~75	>51.7	—
3	90~92	>52.8	>99.9**

$$\text{收率} = \frac{\text{中间产品(或最终产品)质量}}{\text{加入该级原料质量}} \times 100\%$$

*. 第一级收率低, 这是降温终点太高所致(目前实验室条件有限, 最低只能降至0℃)。实验过程中发现, 降温终点对本级收率影响特别显著, 经分析知终点从5℃降至0℃, 收率可提高7~10个百分点, 而本级产品凝固点却只下降0.2℃左右。因此, 工业上可利用冷冻盐水, 降温至-10℃左右, 这样提高到40%~45%, 其凝固点也不会低于46℃, 对后二级影响很小。

**、凝固点为52.8℃的产品经河南化工厂色谱分析, 确定其中对二氯苯含量不低于99.9%。

4 结论

4.1 采用气泡结晶法, 分离氯苯生产中的副产物混和二氯苯, 经三级分离后得到的对二氯苯可达到日本工业标准JIBK4102-83的要求。

4.2 采用本工艺分离混和二氯苯, 投资较少、能耗低、操作简便, 经济效益可观。

参 考 文 献

- 1 周彩荣, 王训道, 钟贤. 中南地区第四届化学工程学术讨论会论文集. 河南分册, 广东广州, (1992) 16~18
- 2 Konrad Stolzenberg, Chem.-Ing.-Tech. 55(1983)Nr. 1, S.45~46
- 3 Günther Matz, Ger.chem. Eng.4(1981) 63~71
- 4 Brodie, J.A., Mechanical and chem.trans. Inst. Engrs., Australlin, (5), 37(1971)
- 5 Nakai.T.Miyake, K.Industrial Crystallization 81, 181~187
- 6 Saxer, K.Papp, A. CEP April, (1980) 64~66.

Separation of the Para-Dichlorobenzene by the Bubbling Crystallization Method

Wang Xunqiu Zhou Cairong ZhongXian

(Zhengzhou Institute of Technology)

Abstract: Principle and character of the bubbling crystallization method was studied in this paper. The para-dichlorobenzene is separated from the by-product of chlorobenzene, the mixture of dichlorobenzene by this method. The purity of the para-dichlorobenzene is more than 99.5%, The number of separation step and the operative conditions of each step were also determined.

Keywords: Fractional crystallization, Bubbling crystallization, By-product, Para-dichlorobenzene.