

Application of melt crystallization in the purification of heavy aromatics

Ting LI, Jingwei HOU*, Xiao LI, Shugang MA, Hao WANG, Jing CHEN, Yuan WANG,
Yuan ZHOU, Zian WAN

Petrochina Petrochemical Research Institute, Beijing 100195, China

Abstract: Melt crystallization is of great importance in the purification of homologues, azeotropes and heat-sensitive substances. It has been widely utilized in numerous chemical industries because of its high selectivity for pure products, low energy consumption, no gaseous phase, no recovery of solvents and the convenience to industrialization. This work reviewed the development and application status of melt crystallization technology in the purification of high value-added products, based on the different crystallization processes in recent years. Examples were compared to emphasize the advantages as well as disadvantages. There were a large number of high value-added products in poor quality heavy aromatics such as ethylene tar, reforming aromatics and coal tar, which contained great number of naphthalene, xylene, durene, anthracene, phenanthrene, carbazole, acenaphthylene and so on. The separation and purification of these products were extremely meaningful both economically and technologically. Melt crystallization played a promising role in the purification of these high value-added products. Considering the advantages of engineering application, the hybrid of distillation and melt crystallization, the ultrasound-assisted crystallization and other coupling processes had been designed to meet the requirements in various industrial areas, which explored quite promising application areas of melt crystallization. Batch process played a really important role in the industrial scale process, which facing the problems of large labor cost and unstable product quality. Although many efforts had been made to improve the continuous crystallization, it was still not as universal as batch crystallization due to the existence of the drawbacks, such as blockage and encrustation. Novel research with suitable interpretation into the mechanism were potential solutions for the shortcomings of the current process. Finally, studies on mass and heat transfer, enhanced controller of crystals and crystallization systems for multicomponent promised a bright future for the design of novel crystallizers, models and some assistive technologies.

Key learning points:

- (1) The characteristics, definition and classification of melt crystallization were described.
- (2) The application of melt crystallization in the purification of high value-added products in ethylene tar was summarized.
- (3) The application of melt crystallization in the purification of high value-added products in reforming aromatics was summarized.
- (4) The application of melt crystallization in the purification of high value-added products in coal tar was summarized.

Key words: melt crystallization; aromatics purification; crystallizer; naphthalene; p-xylene; durene

收稿: 2019-09-06, 修回: 2019-11-03, 网络发表: 2019-11-26, Received: 2019-09-06, Revised: 2019-11-03, Published online: 2019-11-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 21376249; 21336010); 国家重点基础研究发展规划(973)基金资助项目(编号: 2013CB733604)

作者简介: 李婷(1989-), 女, 山东省潍坊市人, 硕士研究生, 工程师, 化学工程专业, E-mail: liting010@petrochina.com.cn; 侯经纬, 通讯联系人, E-mail: houjingwei@petrochina.com.cn.

引用格式: 李婷, 侯经纬, 李潇, 等. 熔融结晶在重芳烃分离中的应用. 过程工程学报, 2020, 20(6): 628-637.

Li T, Hou J W, Li X, et al. Application of melt crystallization in the purification of heavy aromatics (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2020, 20(6): 628-637, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.219286.

熔融结晶在重芳烃分离中的应用

李婷, 侯经纬*, 李潇, 马树刚, 王豪, 陈静, 王苑, 周媛, 万子岸

中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院, 北京 100195

摘要: 熔融结晶可应用于同系物、共沸物、热敏性物质等特殊物系的分离, 因其分离纯度高、能耗低、工业放大操作方便等优点获得广泛认可。乙烯焦油、重整芳烃、煤焦油等劣质重芳烃中含丰富的萘、对二甲苯、均四甲苯、蒽、菲、咔唑、茚等一系列高附加值化学品, 熔融结晶在上述高附加值化学品的分离提纯中有重要作用, 其中多数为间歇操作。目前, 对于连续大规模工业化生产已取得阶段性进展, 但堵塞和结垢仍是制约其发展的关键问题。结晶过程中传质传热的理论研究对于指导未来新型结晶器和模型的开发具有重要意义。

要 点:

- (1) 简述了熔融结晶的特点、原理及分类。
- (2) 综述了熔融结晶在乙烯焦油分离提纯高附加值化学品领域的应用。
- (3) 综述了熔融结晶在重整芳烃分离提纯高附加值化学品领域的应用。
- (4) 综述了熔融结晶在煤焦油分离提纯高附加值化学品领域的应用。

关键词: 熔融结晶; 芳烃提纯; 结晶器; 萘; 对二甲苯; 均四甲苯

中图分类号: TQ420.6+1

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2020)06-0628-10

1 前 言

结晶是化学工业中重要的分离纯化方法之一, 相比于精馏等传统分离方式^[1-5], 该方法分离纯度高, 可用于共沸物、同分异构体、热敏性物质等特殊物系, 广泛应用于医药、添加剂、化学试剂等生产领域。目前, 工业上应用较广的两种结晶方式为溶液结晶和熔融结晶, 前者根据待分离物质间溶解度的不同, 采用降温或浓缩方式提纯; 后者根据其凝固点的不同实现分离, 还有升华结晶^[6]、加压结晶^[7]、反应沉淀、盐析^[8]、络合结晶^[9,10]、超临界结晶^[11-13]、抗溶剂结晶^[14,15]等多种类型。熔融结晶过程一般在低温下进行, 物料腐蚀性低, 节约投资成本^[16,17]; 与精馏相比, 固液分离能耗低; 此外, 过程中不引入第三方溶剂, 环境友好; 同时, 熔融结晶具有高选择性优点, 作为高效分离单元, 可从混合物中提取超纯化学品, 炼油化工领域劣质重芳烃中高附加值产品的分离多采用熔融结晶, 如精萘、对二甲苯的生产等。

近年来, 炼油和化工产业发展迅速, 劣质重芳烃的副产每年多达几千万吨^[18], 包括乙烯焦油、重整重芳烃、催化裂化轻柴油、煤焦油、煤基直接合成油等。此类原料除少量用于生产萘、溶剂油外, 大部分通过加氢处理进入柴油池, 甚至将其直接作为燃料油使用。随着汽柴油标准提高, 将其转化为柴油或汽油的方案经济性降

低, 但芳烃产品(如对二甲苯、萘等化工原料)缺口较大, 主要依赖进口, 因此对劣质重芳烃进行综合利用, 获取其中的高附加值化学品具有可观的经济价值。目前劣质重芳烃的应用转化有几种不同方式: 采用甲苯歧化与烷基转移技术有效处理 C10+重整芳烃; 通过加氢精制、加氢改制、加氢饱和等手段处理劣质催化裂化柴油等, 但具有芳烃过度饱和、氢耗过高等问题。除上述两种催化转化方式外, 劣质重芳烃中富含的多种芳烃资源可通过分离提纯方式综合利用, 如乙烯焦油 205℃以下馏分段主要是茚及其同系物, 205~245℃以萘及甲基萘为主, 二甲基萘存在于 245~300℃馏分段, 大量蒽、茚、菲在 300~360℃馏分段富集, 对精馏过程不同馏分段的粗产品通过熔融结晶的方式进行高附加值化学品的分离提纯, 具有重要的经济和技术价值, 本工作对该领域近年来的工作进行了总结和展望。

2 熔融结晶的原理及分类

熔融结晶是在接近析出物熔点温度下, 从熔融液体中析出组成不同于原混合物晶体的操作过程, 原理与精馏中因部分冷凝(或部分汽化)形成组成不同于原混合物的液相类似, 主要用于沸点相近的有机物提纯, 如萘和硫茚、混合二甲苯等, 这些物系沸点相差均在 5~10℃内, 通过精馏只能得到相应的粗产品, 很难实现高纯度

分离，而其熔点相差较大(表 1)^[19]，通过结晶分离的方式即可获得高纯度产品，又节约能耗。

表 1 部分物系沸点与熔点温度^[19]
Table 1 Boiling point and melting point temperature of components^[19]

Component	Boiling point/℃	Melting point/℃
Benzene	80.1	5.53
Thiophene	84.1	-37.1
Naphthalene	218	80.3
Thiopurine	220	31.3
p-xylene	138	13
o-xylene	144	-25
m-xylene	139	-48
Ethylbenzene	136	-95
α-methylnaphthalene	245	-30
β-methylnaphthalene	241	34.6
Anthracene	341	217
Carbazole	354	245
Philippine	340	100

熔融结晶主要包括降温结晶和发汗提纯 2 个阶段，其晶体的纯度不仅与固液平衡有关，晶体的成长速度、母液包藏、传质传热等也会影响结晶过程。为提高分离纯度，一般通过先降温结晶后逐步升温发汗的方式排出包藏杂质，对结晶过程的理论研究于工业生产有重要指导意义。Wang 等^[20]和 Jiang 等^[21]根据动量传递、质量传递、能量传递理论与固液相平衡关系建立了液膜结晶过程的数学模型，较准确地预测了晶层生长与杂质分离情况，并将其用于对二氯苯等物质分离；刘安^[22]针对结晶体系的不同区域分别建立模型，进行动量、能量及质量守恒分析，使模型计算结果更精确；Jiang 等^[23,24]根据三传理论及相平衡关系，建立了液膜结晶过程的数学模型，很好地预测了晶体生长与杂质分离情况。根据已有

相关报道，可知初始进料浓度、进料速率、冷却速率等操作参数对晶层生长有重要影响，发汗过程仍是进一步提纯晶体的有效手段。熔融结晶过程的仿真模拟和设计已取得了阶段性成果^[25,26]，对于结晶工艺和新型结晶器的开发具有重要指导作用。

熔融结晶按照操作方式可分为间歇结晶和连续结晶，目前间歇操作是最常用的方式，但也存在较多缺点，如产品质量不稳定、生产能力较低、人工耗费较大、设备投资较高、占地面积比较大等，因此连续结晶过程的研发尤为重要^[27]。目前连续结晶因为存在堵塞和结壳等问题，大规模工业化生产仍存在较大局限。根据物料状态，熔融结晶可分为悬浮结晶和层式结晶^[4]，悬浮结晶是将物料静置于结晶器内，以物料液相主体与晶体固液界面的浓度差为传质推动力的结晶分离；层式结晶是通过泵等流体输送设备实现结晶器内的物料循环，母液在流动状态下实现分离的结晶过程。悬浮结晶操作中晶体与溶液的接触面积大，通过缓慢搅拌可促进两相传质传热，但同时也使晶体悬浮在熔融液体中，导致二者分离相对困难，在实际应用中受限制；相比之下层式结晶过程中通过强化传质传热可较大幅度提高分离效率，不易产生放大效应，固液分离容易，操作简单。

3 熔融结晶在乙烯焦油分离中的应用

乙烯裂解过程中原料及产物高温缩合生成的复杂混合物称为乙烯焦油，其组成非常复杂，主要有烷烃、C₈~C₁₅ 芳烃、芳烯、杂环化合物等，燃烧产生结焦及黑烟，充分利用这部分资源创造经济价值是一个重要的研究方向。乙烯焦油特别是轻焦中富含丰富的萘、甲基萘及茚类树脂、蒾、蒽、菲等(表 2)^[28]，该类资源的提取经济效益非常可观。

表 2 茂名乙烯焦油的组成^[28]
Table 2 Components of MMPC ethylene tar^[28]

Component		H ₂ O	Indene	Methyl indene	Naphthalene	α-methylnaphthalene	β-methylnaphthalene
Content/wt%	Light tar	0.4	0.32	2.86	7.87	3.1	2.15
	Heavy tar	0.24	1.63	9.35	29.13	12.59	9.2

目前，乙烯焦油中提纯精萘大多通过分步结晶的方法实现^[29]，工艺主要有以下几种：法国 BEFS 公司最早开发了箱式结晶技术(Proabd 结晶技术)，其内部结构为箱式结晶器，生产过程中无须引入其他溶剂，无污染，但需通过增加结晶器个数来增大装置规模，且需多级间歇操作，不适用大规模处理量。到 20 世纪 70 年代，澳大利亚联合碳化物公司开发了连续结晶工艺，主要结构是 Brodie 结晶器(图 1)^[30]，可广泛应用于提取萘及其他

有机化合物(对二氯苯、对硝基氯苯等)，其原理是熔体和晶体分别由热端和冷端连续逆流接触，通过两相对流传质实现产品精制，类似于精馏塔操作。该工艺虽然纯度高、处理量大、质量稳定，但设备投资大、能耗高且萘回收率不高。瑞士 Sulzer 公司开发的立管式降膜结晶器(MWB 结晶器，图 2)^[31,32]在国际上应用最普遍，采用间歇操作，其核心设备是一台立式结晶器，母液在流动状态下实现结晶分离，同时还可辅以静态结晶器提高收

率。该工艺过程具有生产能力高、产品纯度高、结晶速度快的优点，适用于处理量较大、产品质量要求较高的工艺条件。20 世纪 90 年代，张东明等^[33]开发了气泡塔分步结晶实验装置及流程，通过惰性气体扰动强化传质传热(图 3)，占地面积小但结晶器结构复杂且通气系统易被堵塞。天津大学国家工业结晶中心开发的液膜结晶

器(FFC 结晶器，图 4)^[34,35]，与列管式换热器结构类似，主要有卧式和塔式 2 种结晶器组成，结晶塔内设有塔板、分配管及填料，配有计算机辅助操作系统。该结晶器能耗较低，开停车方便，在工业生产中广泛用于对精萘、二氯苯、醚醛等物质的分离，经济效益可观。

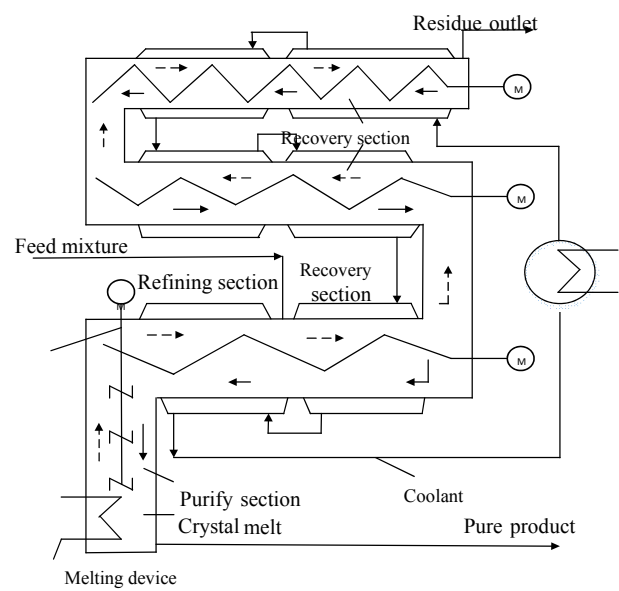


图 1 连续结晶器(Brodie 结晶器)示意图^[30]
Fig.1 Schematic diagram of Brodie continuous crystallizer^[30]

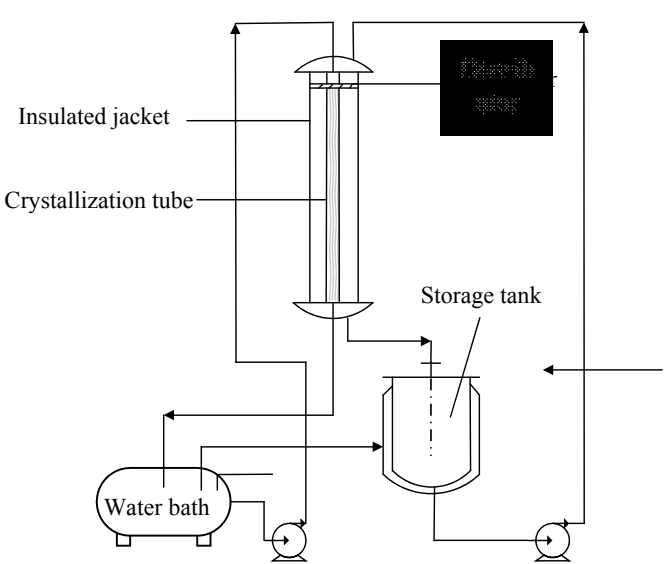


图 2 立管式降膜结晶器(MWB 降膜结晶器)示意图^[31,32]
Fig.2 Schematic diagram of falling film crystallizer^[31,32]

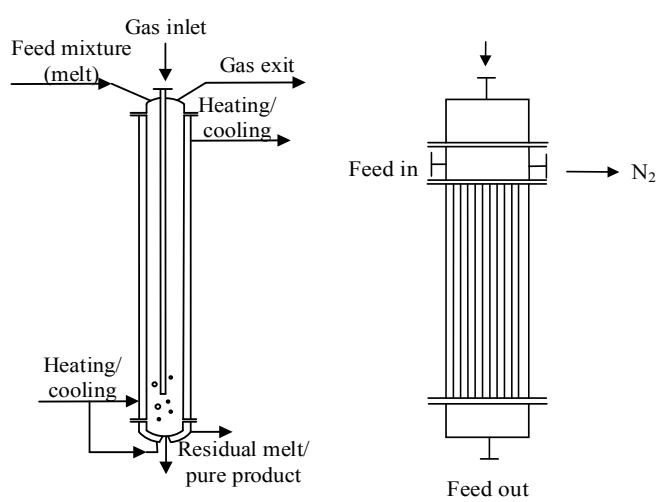


图 3 鼓泡式结晶器示意图^[33]
Fig.3 Schematic diagram of bubbling crystallizer^[33]

茂名华粤华隆化工有限公司与天津大学共同开发了 100 kt/a 乙烯焦油综合利用项目^[28]，该项目利用精馏-熔融结晶相结合的方式提取乙烯焦油中的萘及甲基萘，首先通过多段精馏将焦油逐级分离，将萘组分、甲

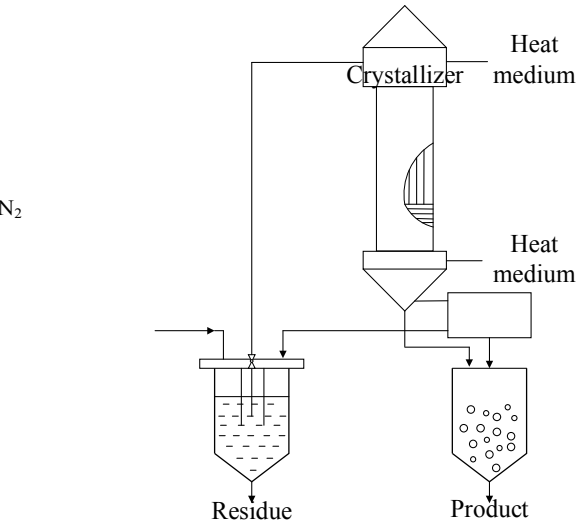


图 4 液膜结晶器(FFC 液膜结晶器)示意图^[34,35]
Fig.4 Schematic diagram of FFC liquid film crystallizer^[34,35]

基萘、树脂油组分等其他各馏分段进行切割，之后将萘馏分段粗产品通过静态熔融结晶进行高纯度萘产品的提取，工艺流程如图 5 所示，通过静态熔融结晶可实现高纯度提取，该流程降低了精馏过程的生产负荷，节省

设备投资,同时减少了公用工程消耗^[36]。该结晶单元由多级静态结晶器及其他设施组成,结晶箱结构类似列管式换热器,低温介质通入结晶器管程,使壳程中的物料逐渐降温结晶,未结晶母液排出后,对管程中的介质进

行升温发汗,排出包藏在晶体中的杂质。经一级提纯后,纯度(质量分数)可达 96%以上,符合工业萘要求,开通后两级可生产纯度大于 99%的精萘产品。工业上为获取高纯度产品可采用多级降温结晶、升温发汗的方式。

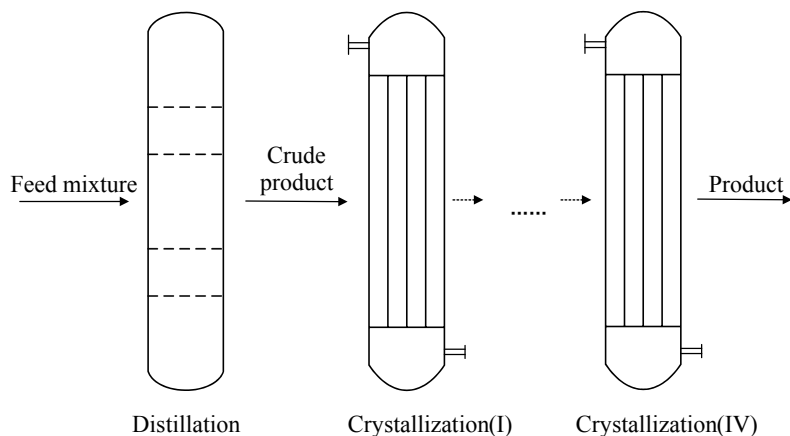


图 5 乙烯焦油生产精萘流程示意图^[28]

Fig.5 Schematic diagram of naphthalene produced by ethylene tar^[28]

工业萘作为主要的化工原料用途广泛,长期以来多数依赖进口,对国内不断增长的需求难以满足,因此研发及改进其生产工艺,弥补供求缺口意义深远。美国是最早通过石油裂解提取并大规模工业化生产石油萘的国家(在石油炼制过程中,利用催化裂化、重整等馏分为原料,经加氢精制、催化脱烷基、脱氢等工艺),而中国和其他国家萘的主要来源为煤焦油,其硫含量高,而石油裂解焦油中硫含量低但生产成本高,因此乙烯焦油等劣质重芳烃中石油萘的提取对弥补国内产量缺口具有重要意义,而熔融结晶在此类劣质重芳烃中高纯度化学品的提取方面有很大优势,除降低能耗外,还可获得高纯度萘产品。但也存在一些问题,如多次降温结晶升温发汗导致生产周期增加、投资费用增加、收率降低,可通过母液循环等其他连续生产方式对工艺改造,推动大规模工业化生产。

4 熔融结晶在重整芳烃分离中的应用

4.1 熔融结晶提纯对二甲苯

在工业应用中,催化重整油经芳烃抽提得到混合芳烃,再从混合芳烃中提取对二甲苯(PX),目前已工业化的 PX 结晶工艺很多,大部分被国外企业垄断,如 BP 公司^[37]、Chevron 公司^[38]、GTC 公司^[39]。美国 Phillips 石油公司于 1945 年首次提出在塔式结晶器中通过熔体与晶体逆流接触实现连续多级逆流结晶^[40],开发了 Phillips

型活塞式结晶器,如图 6 所示,于 1965 年实现工业化,用于二甲苯体系的分离。该结晶器上部塔壁有过滤系统、中部为精制段、下部为加热熔融段,壁面上生成的晶体在刮刀作用下与液体混合形成晶浆,从塔顶进入提纯塔,母液从塔壁过滤器排出,其余晶体经过精制段后进入熔融段,在熔融段加热熔化为液体后排出绝大部分产品,少量用于回流,借助塔底脉冲器的作用,通过晶体床层上升,在精制段与下降的晶体逆流接触,脉冲回流液将晶体中的杂质带回塔顶进一步提纯,实现连续逆流结晶。但该工艺在以下几个方面也存在一些问题:脉冲运动的能量消耗极大,生产经济性低;回流液流经晶体床层破坏晶型、粒度等,影响产品质量;母液直接排出体系,未设置回收段,产品收率低。

日本吴羽化学公司在二十世纪六十年代末开发了立式塔连续结晶器(KCP 型结晶器,图 7)^[41],用于二甲苯体系提纯,塔上部为熔融段,塔内装有搅拌桨,塔下半部分装有进料螺旋,物料在双螺旋作用下被破碎,与上回流液逆流接触,塔顶产品一部分排出塔外,另一部分作为回流,到达塔底以残液形式排出。此类塔器结构复杂,操作和控制相对较困难。

此外,荷兰国立中央应用科学院(TNO)物理研究所报道的振动式结晶器(TNO 结晶器)在工业上成功实现了放大(图 8)^[42],该结晶器的结构类似筛板塔。在多孔板上有若干金属球,整个塔器装有振动台,操作时全塔

振动,跳动的金属球将晶粒磨碎并向下输送。在塔的顶部冷却结晶器内装有刮刀,目的是清除冷却面上的晶体作为晶浆返回塔内,下落的晶体接触到塔底加热器后熔化,一部分作为产品排出,另一部分回流上升。该结晶器加强了重结晶和洗涤作用,强化分离效果,后通常用于苯和噻吩体系的分离,该装置结构紧凑、分离效率高、操作相对简单。

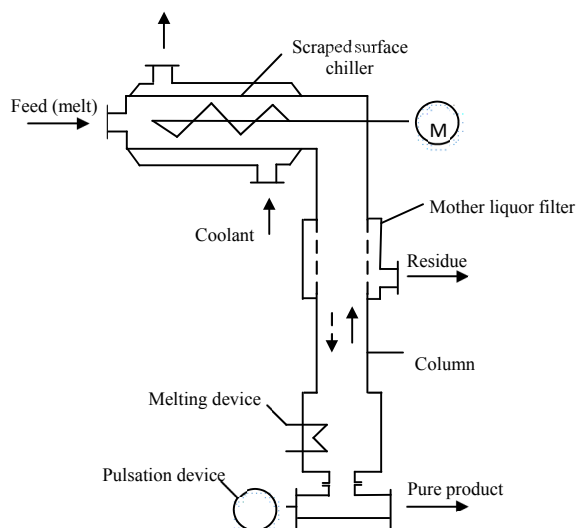


图 6 Phillips 连续结晶器^[40]
Fig.6 Phillips continuous crystallizer^[40]

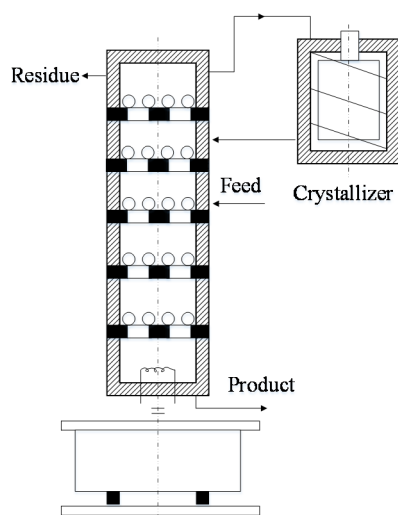


图 8 振动式结晶器(TNO 结晶器)示意图^[42]
Fig.8 Schematic diagram of TNO vibrating crystallizer^[42]

4.2 熔融结晶提纯重整芳烃中的 C10 组分

在 C10 重芳烃分离中,均四甲苯沸点与其同分异构体或其他同系物相近,但特殊的对称结构使自身熔点明显高于其他同分异构体,因此可采用结晶手段对其进行

目前,国内关于劣质重芳烃的综合利用方面,中石化上海石油化工研究院开展了系统的工作^[18,43],在完成实验室热力学与动力学基础研究、小试研究及 10 wt/a PX 工艺包等的基础上,成功开发 PX 结晶分离工艺,可分离 PX 含量不同的 C₈ 芳烃原料^[44]。此外,该分离单元在芳烃扩能装置改造中的应用具有投资少、流程短,灵活性和经济性高的优点。

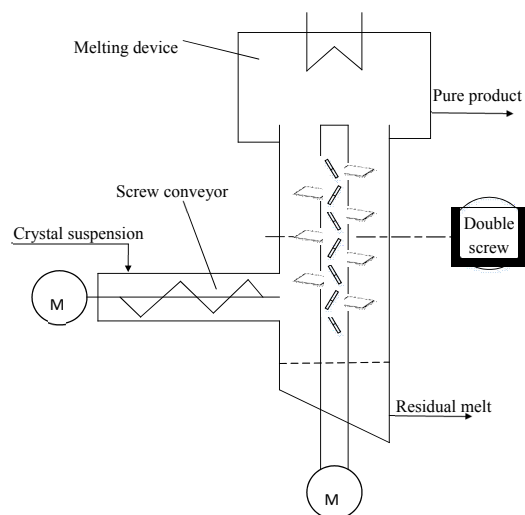


图 7 立式塔(KCP 型)连续结晶器^[41]
Fig.7 KCP continuous crystallizer^[41]

纯化^[43]。目前常用的提纯方式有精馏、熔融结晶、离心、压滤等多种相对复杂的工艺组合,如图 9 所示^[45]:重整碳十芳烃经过连续精馏,T101 塔分离出均四甲苯之前的低沸点馏分,T102 塔精馏出均四甲苯富集母液,T103 塔精馏提出 205℃ 以下的产品,以保证溶剂油产量;富集母液通过结晶器降温至-5~-10℃,其中均四甲苯过饱和析出粗产品晶体,经离心分离后用压滤机压滤,可得高纯度产品,该过程收率约 80%。天津大学石化中心用分步结晶法从 C10 重芳烃中提取均四甲苯^[46],经多次熔融结晶可获得高纯度产品,刘莹^[47]研究了熔融结晶分离混合 C10 重芳烃,通过模拟建模对结晶过程可行性进行评估,在提高纯度和回收率方面取得了阶段性进展。

熔融结晶生产均四甲苯的主要工艺中可回收离心和压榨所得母液,将其作为异构化反应的原料,但为避免母液回收导致杂质富集影响运行,不定期将部分母液作为溶剂油排出系统外。此类工艺路线较传统且复杂、能耗相对高,大多数为开放式操作,工作人员与物料直接接触,其滤饼的压榨程度直接受操作人员影响,多数凭经验控制,效率低且环境差,难以保证产品质量,纯度只有 93%~95%,开发高纯度、高回收率的大规模工业

化生产的新型连续结晶器和结晶工艺仍需进一步研究。

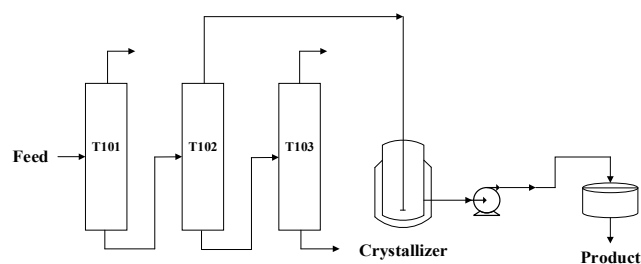


图 9 均四甲苯生产工艺^[45]

Fig.9 Production process of durene^[45]

5 熔融结晶在煤焦油分离中的应用

煤焦油是焦炭生产的重要副产品,其中所含有机物多达上万种,如苯、甲苯、二甲苯、萘、蒽、菲、茚、茚、酚类等,其中有些产品不可能或不能经济地从石油化工中获得。煤焦油中含量最高的是萘,其次是酚类(最早使用的大部分萘和酚类是从煤焦油中提取的),蒽、菲、咔唑等三环组分含量相对少,主要从粗分离得到的粗蒽产品中获得,其经济价值很高,因此煤焦油的深加工在化工原料的获取中占有极其重要的地位^[48]。

5.1 熔融结晶分离蒽、菲、咔唑等高附加值产品

蒽、菲、咔唑的传统分离方法主要有溶剂萃取法、结晶法、精馏法、反应-水解法等,目前应用较成熟且已工业化的主要是溶剂法,但此技术产品收率低、环境污染严重、溶剂耗量大、间歇生产、自动化程度低^[49-52],国内只有少数厂家应用此技术。熔融结晶是分离粗蒽产品的常用手段,利用各组分在熔融态时产生不同分布区间进行分离,熔融区向前移动时,更多杂质凝固,操作结束后,切去后端凝固的杂质得到高纯产品,一般需多次重复操作。朱富斌等^[52]用精馏-结晶相结合的工艺提取蒽油中的精蒽和精咔唑,虽然工艺简单、投资较少,但为防止堵塞,设备及管道保温材料要求较高;波兰科学家 Burkitt^[53]以粗蒽为原料用熔融结晶法制备了纯度高达 99.95%的蒽产品。德国的拉特格斯化学公开股份有限公司^[54]通过熔融结晶制备蒽和咔唑,由蒸馏煤焦油所获得的蒽油或其纯化产物在不加入溶剂的条件下,将蒽油或纯化产物粗蒽转化为熔融物,使所述熔融物冷却至咔唑和蒽的结晶点以下,将所获得的结晶产物从液相中分离并蒸馏可获得纯蒽和纯咔唑。

5.2 熔融结晶分离茚等高附加值产品

用于精制茚的熔融结晶工艺最早是日本新日铁化学所研制开发的蒸馏与塔内结晶相结合技术(BMC 技

术)^[55],该工艺以洗油为原料,先通过精馏制取茚馏分,将此馏分在立式塔内通过熔融结晶分离,该塔设有三个搅拌器和三个区段(冷却、精制提浓、熔融),BMC 结晶器的结构如图 10 所示^[56],塔内设有回转设备,结晶刮板装在冷却段,在精制段有搅拌叶片。液相原料进入塔内,上升到达冷却段,在冷却剂的作用下析出晶体,该晶体与上升母液逆流接触,在重力作用下沿塔内下降至熔融段,实现分离纯化和再结晶,在塔底熔融段熔为高纯液体,其中一部分排出塔外作为产品,另一部分沿塔内上升作为回流液。其特点是将部分残油作为工业产品(纯度相对低),减少杂质回流,且塔式结构占地面积小,塔内转动设备简单,成本较低,同时又可防止固结,有利于提高回收率。

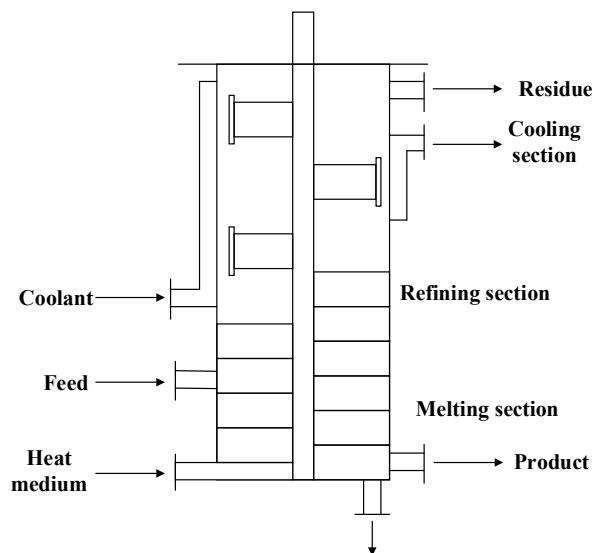


图 10 BMC 结晶器^[56]

Fig.10 BMC crystallizer^[56]

我国每年都会副产大量的煤焦油,可作为茚加工的原料,目前虽然多家企业可运用煤焦油加工技术,但只有少数企业具有茚精制能力(如宝钢、鞍钢和武钢等),其他大多数工艺设备相对落后,且老化严重,加工模式粗放,且洗油中的茚含量一般不超过 15%,因此处理过程条件较苛刻、能耗较高但收率不高,因此如何从低浓度原料中高效提取茚组分,使结晶设备趋于小型化以达到节能高效的目的是重要的研究方向之一。

熔融结晶在劣质重芳烃的综合应用领域有较大的发展潜力,其操作温度相对精馏等传统过程较低,可减少设备投资,降低能耗,塔式连续多级逆流分步结晶过程中结晶和熔融两个过程均可在塔内进行,有利于简化设备设计及操作过程,是非常有发展潜力的提纯技术。

另外,生产能力大且无须引入其他溶剂决定了其适用于大规模连续工业化生产,因此熔融结晶具有广阔的应用前景和重要的工业价值。

6 结语与展望

熔融结晶在重芳烃分离提取高纯化学品的领域占有重要地位,该分离方式在不引入其他杂质的条件下对物系进行分离,操作温度低、设备投资低,可应用于共沸物、同系物、热敏性物质等特殊分离体系,产品纯度高,相比于传统精馏操作所需能耗低,工业放大方式简单,易操作,应用前景广阔。目前为止,工业生产中大多应用间歇操作,且普遍采用国外技术,在连续生产方面仍存在结壳和堵塞等问题^[50]。国内在理论模型研究方面取得了阶段性成果,对晶体生长和杂质分布进行了深入的机理研究,连续结晶器的开发及应用也在不断进步,混合悬浮混合排料(MSMPR)结晶器、柱塞流(PF)结晶器、连续振荡挡板结晶器(COBC)、层流剪切结晶器、CT(Couette-Taylor)结晶器及流化床结晶器等都取得了阶段性进展并应用于小试研究^[53],大规模的连续工业化生产仍是关键技术问题。在未来的结晶技术研究领域,深入探讨过程的传质传热、晶体生长、杂质分离等过程,对指导新工艺研究及放大、节能高效的新型结晶器开发具有重要意义。

参考文献

- [1] 张大卫,朱兆友,王英龙. 结晶技术的研究进展及应用 [J]. 上海化工, 2012, 37(4): 16-20.
Zhang D W, Zhu Z Y, Wang Y L. Research progress and application of crystallization technology [J]. Shanghai Chemical Industry, 2012, 37(4): 16-20.
- [2] 冯霞,李振兴,王勇. 熔融结晶技术应用研究 [J]. 精细与专用化学品, 2012, 20(12): 42-45.
Feng X, Li Z X, Wang Y. The research of melt crystallization technology application [J]. Fine and Specialty Chemicals, 2012, 20(12): 42-45.
- [3] Nagy Z K, Braatz R D. Advances and new directions in crystallization control [J]. Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering, 2012, 3: 55-75.
- [4] 钟伟,曹钢. 熔融结晶技术研究及应用进展 [J]. 中外能源, 2010, 15(6): 95-99.
Zhong W, Cao G. Advances in research and application of melt crystallization technology [J]. Sino-Global Energy, 2010, 15(6): 95-99.
- [5] 王静康,张远谋. 熔融结晶过程新进展 [J]. 现代化工, 1991, (1): 35-40.
- [6] 张伟军,高军. 升华精制工艺进展 [J]. 中国化工, 1996, 11: 27-28.
- [7] 秦学功. 两种新兴的结晶分离技术 [J]. 齐鲁石油化工, 1995, (4): 319-322.
- [8] 张罡,汤可攀,董朝领,等. 提高硝酸钾生产中产品结晶率研究 [J]. 山东化工, 2017, 46(6): 38-39, 42.
- [9] 张绍中,张新建,周小野,等. 煤焦油中质洗油中提取 2,6-二甲基萘的反应研究 [J]. 当代化工, 2018, 47(10): 2037-2040.
Zhang S Z, Zhang X J, Zhou X Y, et al. Study on the reaction of extracting 2,6-dimethylnaphthale from coal tar intermediate wash oil [J]. Contemporary Chemical Industry, 2018, 47(10): 2037-2040.
- [10] 田兆伟,张新建,刘子彦,等. 从中质洗油提取高纯度 2,6-二甲基萘的工艺研究 [J]. 当代化工, 2017, 46(9): 1811-1813.
Tian Z W, Zhang X J, Liu Z Y, et al. Study on extracting high purity 2,6-dimethylnaphthalene from intermediate wash oil [J]. Contemporary Chemical Industry, 2017, 46(9): 1811-1813.
- [11] Mishima K, Matsuyama K, Tanabe D, et al. Microencapsulation of proteins by rapid expansion of supercritical solution with a nonsolvent [J]. AIChE Journal, 2000, 46(4): 857-865.
- [12] Reverchon E, Della Porta G, Falivene M G. Process parameters and morphology in amoxicillin in micro and sub-micro particles generation by super-critical antisolvent precipitation [J]. Journal of Supercritical Fluids, 2000, 17(3): 239-248.
- [13] 任聪. 超临界结晶技术研究进展 [J]. 农业科学与技术, 2016, 17(6): 1422-1428, 1454.
Ren C. Advances in supercritical fluid crystallization [J]. Agricultural Science & Technology, 2016, 17(6): 1422-1428, 1454.
- [14] 乐龙,黄德春,刘巍,等. 超临界流体抗溶剂结晶技术在药物制剂领域中的应用 [J]. 药学进展, 2007, (12): 560-563.
Yue L, Huang D C, Liu W, et al. Application of supercritical fluid anti-solvent crystallization technique in the field of pharmaceutical particle preparation [J]. Progress in Pharmaceutical Sciences, 2007, (12): 560-563.
- [15] Keshra S, Ewa M. Antisolvent crystallization of aqueous ammonium dihydrogen phosphate solutions by addition of methanol [J]. Journal of Crystal Growth, 2016, 451, 139-149.
- [16] 张国荣,陈慧萍,王国安. 结晶技术在医药生产中的应用 [J]. 应用化工, 2015, 44(1): 154-158.
Zhang G R, Chen H P, Wang G A. Application of crystallization technology in pharmaceuticals production [J]. Applied Chemical Industry, 2015, 44(1): 154-158.
- [17] Alvarez A J, Myerson A S. Continuous plug flow crystallization of pharmaceutical compounds [J]. Crystal Growth & Design, 2010, 10(5): 2219-2228.
- [18] 郑均林,徐旋,祁晓岚,等. 劣质重芳烃资源及其化工产品转化技术 [J]. 化工进展, 2017, 36(10): 3665-3673.
Zheng J L, Xu X, Qi X L, et al. Low quality heavy aromatic resources and relevant processing technology to produce fundamental petrochemicals [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2017, 36(10): 3665-3673.
- [19] 叶煌. 结晶分离技术在煤焦油深加工工艺上的应用 [J]. 煤炭转化, 1998, 21(2): 90-92.
Ye H. Application of crystallization separating technology on the coal tar far-progressing [J]. Coal Conversion, 1998, 21(2): 90-92.
- [20] Wang T, Lu H J, Wang J K, et al. Recent progress of continuous crystallization [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2017, 54: 14-29.
- [21] Jiang X B, Hou B H, He G H, et al. Falling film melt crystallization (II): model to simulate the dynamic sweating using fractal porous media theory [J]. Chemical Engineering Science, 2013, 91: 111-121.
- [22] 刘安. 内外双降膜熔融结晶过程数值模拟 [D]. 天津: 天津大

- 学, 2009: 1-61.
- Liu A. Numerical simulation of double falling film melt crystallization process [D]. Tianjin: Tianjin University, 2009: 1-61.
- [23] Jiang X B, Hou B, Zhao Y, et al. Kinetics study on the liquid entrapment and melt transport of static and falling-film melt crystallization [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(13): 5037-5044.
- [24] Jiang X B, Xiao W, He G. Falling film melt crystallization (III): model development, separation effect compared to static melt crystallization and process optimization [J]. *Chemical Engineering Science*, 2014, 117(1): 198-209.
- [25] Jiang X B, Hou B H, He G H, et al. Falling film melt crystallization (I): model development, experimental validation of crystal layer growth and impurity distribution process [J]. *Chemical Engineering Science*, 2012, 84: 120-133.
- [26] Jiang X B, Li M, He G H, 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.
- [27] 刘文婷, 顾丽莉, 万红焱. 结晶技术的发展与应用现状 [J]. *化工科技*, 2013, 21(5): 53-58.
- Liu W T, Gu L L, Wan H Y, et al. Development and application status of crystallization technology [J]. *Science & Technology in Chemical Industry*, 2013, 21(5): 53-58.
- [28] 蒋小强. 乙烯裂解焦油综合利用新工艺技术及后续产品的开发利用 [J]. *广东化工*, 2010, 37(12): 67-68.
- Jiang X Q. The new technology craft of ethylene tar comprehensive utilization and the exploitation of follow-up product [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2010, 37(12): 67-68.
- [29] 何选明, 李维, 方嘉淇, 等. 萘油深加工及分离技术研究进展 [J]. *燃料与化工*, 2013, 44(4): 49-51.
- He X M, Li W, Fang J Q, et al. Further progressing and separation technology for naphthalene oil [J]. *Fuel & Chemical Progress*, 2013, 44(4): 49-51.
- [30] Union Carbide Corp. Crystallization apparatus: DE 2207814 [P]. 1972-08-31.
- [31] Saxer K, Papp A. The MWB crystallization process [J]. *Chemical Engineering Progress*, 1980, 76: 64-66.
- [32] 苏尔寿公司化学技术部. 无溶剂结晶法 [J]. *现代化工*, 1993, 13(11): 33-37.
- [33] 张东明, 徐松林, 张德立, 等. 气泡塔分布结晶法从乙烯副产焦油中提取精萘 [J]. *石油炼制与化工*, 1997, 28(8): 18-20.
- Zhang D M, Xu S L, Zhang D L, et al. Preparation of refined naphthalene from ethylene by-product tar by fractional crystallization in a bubble column [J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 1997, 28(8): 18-20.
- [34] 王静康. 工业结晶技术前沿 [J]. *现代化工*, 1996, 16(10): 19-22.
- Wang J K. Advanced technologies of industrial crystallization [J]. *Modern Chemical Industry*, 1996, 16(10): 19-22.
- [35] 沈澍. 熔融结晶法纯化对二甲苯研究 [D]. 天津: 天津大学, 2017: 11-14.
- Shen S. Study on the purification of para-xylene by melt crystallization [D]. Tianjin: Tianjin University, 2017: 11-14.
- [36] 王健, 吴宪, 李彦钧, 等. 乙烯焦油综合利用研究进展 [J]. *齐鲁石油化工*, 2018, 46(1): 54-56.
- Wang J, Wu X, Li Y J, et al. Research progress on comprehensive utilization of ethylene bottom oil [J]. *Qilu Petrochemical Technology*, 2018, 46(1): 54-56.
- [37] BP Corporation North America Inc. Energy efficient process for producing high purity paraxylene: US 6565653(B2) [P]. 2003-05-20.
- [38] Chevron Research Company. P-xylene process: US 3467724 [P]. 1969-09-16.
- [39] Technology GTC Corporation. Paraxylene production [EB/OL]. (2008-02-18)[2019-09-06]. [http://www.gtchouston.com/articles/Paraxylene Production](http://www.gtchouston.com/articles/Paraxylene%20Production).
- [40] Marwill S J, Kolner S J. Pulsed column purification of para-xylene [J]. *Chemical Engineering Progress*, 1963, 59(2): 60-65.
- [41] 苏鸣皋. 连续多级逆流分步结晶分离萘—硫茚的研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2008: 27-28.
- Su M G. Study on the continuous multistage countercurrent fractional crystallization for naphthalene-thionaphthene [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2008: 27-28.
- [42] Arkenbout G J, Van Kuijk A, Smit W M. TNO Column for continuous fractional crystallization [C]//4th International congress in Scandinavia on Chemical Engineering. 1977: 81.
- [43] 贺来宾. 新技术在芳烃联合装置扩能改造中的几种应用途径 [J]. *当代化工*, 2018, 47(6): 1262-1267.
- He L B. Application of new technologies in capacity expansion revamping process of aromatics combination unit [J]. *Contemporary Chemical Industry*, 2018, 47(6): 1262-1267.
- [44] 冯志强. PX 结晶分离技术与芳烃装置扩产改造 [J]. *现代化工*, 2015, 35(4): 142-145.
- Feng Z Q. PX crystallization separation technology and reconstruction of aromatic plant [J]. *Modern Chemical Industry*, 2015, 35(4): 142-145.
- [45] 天津市大港区兴源化工厂. 重整碳十芳烃生产均四甲苯的工艺方法: CN 101279886 [P]. 2008-10-08.
- Tianjin Dagang Xingyuan Chemic. Technological process for preparing durene with reformed C10 aromatic: CN 101279886 [P]. 2008-10-08.
- [46] 中国石油化工总公司天津大学天津石油化工技术开发中心. 重整碳十重芳烃综合利用工艺及装置: CN 94104242.1 [P]. 1994-11-02.
- Tianjin Petrochemical Technolo. Process separating method and apparatus for reformed carbon heavy aromatics: CN 94104242.1 [P]. 1994-11-02.
- [47] 刘莹. 均四甲苯熔融结晶过程的研究 [D]. 天津: 天津大学, 2013: 2-6.
- Liu Y. Study on melt crystallization of durene [D]. Tianjin: Tianjin University, 2013: 2-6.
- [48] 毛峰. 溶剂法分离萘、菲和咔唑的研究 [D]. 扬州: 扬州大学, 2007: 5-6.
- Mao F. Separation of anthracene, phenanthrene and carbazole with solvent methods [D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2007: 5-6.
- [49] 杨建民. 精萘生产技术进展 [J]. *煤化工*, 2004, (4): 13-15.
- Yang J M. Technical development of refined anthracene production [J]. *Coal Chemical Industry*, 2004, (4): 13-15.
- [50] 周卫国, 吴旭洲. 煤焦油中萘、菲、咔唑的精制及利用 [J]. *煤化工*, 2002, (1): 1-5, 39.
- Zhou W G, Wu X Z. Refinement and application of anthracene, phenanthrene and carbazole from coal tar [J]. *Coal Chemical Industry*, 2002, (1): 1-5, 39.
- [51] 张丹, 王磊, 李惠萍. 煤焦油中萘、菲、咔唑的精制技术 [J]. 现

- 代化工, 2016, 36(5), 158–161.
- Zhang D, Wang L, Li H P. Refining technology of anthracene, phenanthrene and carbazole from coal tar [J]. Modern Chemical Industry, 2016, 36(5), 158–161.
- [52] 朱富斌, 陈光明. 从蒽油中提取精蒽和精咔唑的新工艺 [J]. 燃料与化工, 2003, 34(6): 321–323.
- Zhu F B, Chen G M. A new progress of refined anthracene and refined carbazole extracted from anthracene [J]. Fuel & Chemical Progress, 2003, 34(6): 321–323.
- [53] Burkitt D T. Producing Anthracene from creosote: US 4313012 [P]. 1982–01–22.
- [54] 拉特格斯化学公开股份有限公司. 通过熔融结晶制备蒽和咔唑: CN 1487910 [P]. 2004–04–07.
- [55] 许杰, 张利民. 国内外石油市场供求与预测 [J]. 当代石油石化, 2001, 9(7): 22–25.
- Xu J, Zhang L M. Demand/supply and prediction of naphthalene market home and abroad [J]. Petroleum & Petrochemical Today, 2001, 9(7): 22–25.
- [56] 李浩, 王康康, 李改锋, 等. 蒽的用途及提取工艺研究进展 [J]. 广州化工, 2016, 44(11): 5–6, 9.
- Li H, Wang K K, Li G F, et al. Research progress on application and extraction technology of acenaphthene [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2016, 44(11): 5–6, 9.