

文章编号: 1006-3080(2019)04-0528-06

DOI: 10.14135/j.cnki.1006-3080.20180424003

# 降膜结晶分离提纯对二甲苯

王 瑞<sup>1</sup>, 许妍霞<sup>1</sup>, 宋兴福<sup>1</sup>, 吴非克<sup>2</sup>, 于建国<sup>1</sup>

(1. 华东理工大学国家盐湖资源综合利用工程技术研究中心, 上海 200237;

2. 常州瑞华化工工程技术有限公司, 江苏常州 213000)

**摘要:**降膜结晶是一种重要的对二甲苯提纯方式。以含有75%(质量分数)对二甲苯的混二甲苯为原料, 研究降膜结晶分离提纯对二甲苯过程, 考察挂膜、进料速率、预冷温度、结晶温度、降温速率等工艺条件对结晶过程的影响, 以及发汗终温、升温速率对发汗过程的影响。研究表明: 当结晶条件为挂膜、进料线性喷淋密度360.53 mL/(m·min)、预冷温度25℃、结晶温度15℃、降温速率0.15℃/min时, 以及发汗条件为升温速率1℃/min、发汗终温10℃时, 可获得纯度高于99.50%的对二甲苯产品。

**关键词:**对二甲苯; 降膜结晶; 分离提纯; 工艺优化

**中图分类号:**TQ26.7; TQ241.1

**文献标志码:**A

对二甲苯(PX)作为重要的化工原料, 是生产精对苯二甲酸(PTA)的主要原料, 进而可以生产聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)<sup>[1-2]</sup>。分离混二甲苯是工业生产对二甲苯的主要方法<sup>[3]</sup>, 混二甲苯主要由对二甲苯、间二甲苯(MX)、邻二甲苯(OX)等构成<sup>[4]</sup>。由于混二甲苯组分中的对二甲苯和间二甲苯沸点接近(相差小于1℃), 通过精馏进行分离的效果不理想, 因此当前工业上分离混二甲苯的方法主要有吸附分离<sup>[5-6]</sup>和熔融结晶<sup>[7]</sup>两种方法。近年来随着甲苯歧化<sup>[8]</sup>、苯甲醇烷基化<sup>[9]</sup>、甲苯甲醇烷基化<sup>[10]</sup>等工艺的开发, 获得了对二甲苯质量分数高于70%的混二甲苯原料, 吸附分离法由于吸附剂容量的限制难以适应工业生产, 而熔融结晶法由于其能耗低、产品纯度高、无需使用溶剂和分离剂等优点得到了广泛的应用。其中, 降膜结晶是一种重要的熔融结晶分离提纯方式, 具有设备操作简单、流体运输及固液分离容易、结晶速率快、产品纯度高、工业上易于放大等优点, 广泛应用于分离提纯对二甲苯<sup>[11]</sup>、磷酸<sup>[12]</sup>、丙烯酸羟丙酯等产品<sup>[13]</sup>。我国作为对二甲苯消费大国, 每年需要从国外进口大量对二甲苯, 对外依存度达50%以上<sup>[14-15]</sup>, 成为制约行业发展的重要因素。目前, 多套对二甲

苯生产装置已增加产能<sup>[16]</sup>, 预计到2020年, 我国对二甲苯产能将达 $2.3 \times 10^7$  t/a以上。熔融结晶分离提纯对二甲苯研究大多集中在悬浮结晶<sup>[17-19]</sup>; 而降膜结晶关键技术主要被国外垄断, 如瑞士Sulzer公司自主研发了多段式立管降膜式结晶法MWB工艺<sup>[20-21]</sup>, 并已成功应用于对二甲苯降膜结晶工业生产<sup>[22]</sup>。国内对对二甲苯降膜结晶研究较少, 缺少降膜结晶基础参数的优化。

本文采用甲苯歧化、苯甲醇烷基化以及甲苯甲醇烷基化等工艺生产的对二甲苯(质量分数高于70%)原料, 以含有75%(质量分数)对二甲苯的混二甲苯为研究对象, 详细研究了工艺条件对降膜结晶分离提纯对二甲苯过程的影响, 获得了纯度高于99.50%的对二甲苯产品, 为对二甲苯生产提供基础数据, 并为进一步工业放大和过程设计提供理论依据。

## 1 材料和方法

### 1.1 实验原料

以常州瑞华化工工程技术有限公司提供的对二甲苯、邻二甲苯和间二甲苯为原料(均为分析纯), 配制

收稿日期: 2018-04-25

基金项目: 上海市优秀学术/技术带头人计划资助(18XD1424600)

作者简介: 王 瑞(1992-), 男, 江苏扬州人, 硕士生, 研究方向为结晶分离。E-mail: wangruicust@163.com

通信联系人: 宋兴福, E-mail: xfsong@ecust.edu.cn; 许妍霞, E-mail: xyx@ecust.edu.cn

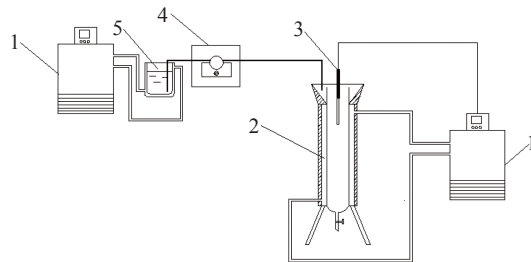
引用本文: 王 瑞, 许妍霞, 宋兴福, 等. 降膜结晶分离提纯对二甲苯[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2019, 45(4): 528-533.

Citation: WANG Rui, XU Yanxia, SONG Xingfu, et al. Separation and Purification of *p*-Xylene by Falling Film Crystallization[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2019, 45(4): 528-533.

含有  $w=75\%$  对二甲苯、 $w=16.67\%$  间二甲苯和  $w=8.33\%$  邻二甲苯的混二甲苯,作为本文实验原料。

## 1.2 实验装置与仪器

实验装置示意图如图1所示。装置及仪器包括:蠕动泵, BT-101S, 保定雷弗流体科技有限公司;低温恒温槽, DC-2006, 上海衡平仪器仪表厂;程序控制型加热制冷循环器, FP-50ME, 德国优莱博技术(北京)有限公司;自制夹套结晶器, 顶部为进料分布装置, 使物料沿结晶器壁均匀进入结晶器, 下端开有阀门, 结晶器内管内径 53 mm, 降膜主体高度 400 mm。两台低温水浴恒温槽, 一台用于对物料进行预冷, 另一台用于对结晶器水浴降温。



1— Thermostatic bath; 2— Falling film crystallizer; 3— Temperature sensor; 4— Peristaltic pump; 5— Raw material

图1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic illustration of the experimental set-up

## 1.3 实验方法

实验主要分为结晶和发汗两个过程。具体步骤如下:

(1) 配制好一定量混二甲苯于储料罐中, 并置于水浴中冷却;

(2) 设定结晶器水浴温度, 打开结晶器冷却介质循环;

(3) 待储罐内混二甲苯物料温度和结晶器温度均达到设定值后, 通过蠕动泵向结晶器内加料, 记录进料时间;

(4) 结晶一段时间后, 收集母液并称重;

(5) 升高结晶器水浴温度(不高于对二甲苯熔点), 使晶层中夹带的液相以汗液的形式排出, 收集汗液称重;

(6) 收集对二甲苯晶体, 称重;

(7) 采用气相色谱对母液、汗液以及产品中的对二甲苯含量进行分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 对二甲苯结晶过程研究

晶层纯度通过测量熔化后晶层中的对二甲苯含

量而确定, 晶层生长速率与晶层回收率分别通过式(1)和式(2)计算得到。

晶层生长速率:

$$v = \frac{m_1}{t} \quad (1)$$

晶层回收率:

$$\phi = \frac{m_1 w_1}{m_0 w_0} \quad (2)$$

式中:  $m_0$  为原料的质量, g;  $m_1$  为晶层的质量, g;  $w_0$  为原料中对二甲苯的质量分数;  $w_1$  为晶层中对二甲苯的质量分数;  $t$  为结晶时间, min。

2.1.1 挂膜对晶层纯度的影响 挂膜可改变晶体的成核方式, 从初级成核变为二次成核, 从而降低体系过饱和度、结晶速度, 减少液相夹带, 提高晶层纯度, 减少液相夹带对体系传热影响。本文在实验开始前以高纯度对二甲苯润湿降膜结晶器内壁, 再打开连接结晶器的低温水浴进行降温, 使内壁结晶出一层对二甲苯晶体薄膜, 实现挂膜。图2示出了挂膜对结晶过程的影响, 从图2(a)可以看出, 挂膜条件下对二甲苯晶层纯度明显高于无挂膜时获得的晶层纯度(提高约1.50%); 从图2(b)和图2(c)可知, 结晶刚开始时无挂膜条件下的对二甲苯晶层生长速率和回收率均较高, 但随着结晶的进行, 对二甲苯晶层生长速率和回收率下降较快, 而挂膜条件下对二甲苯晶层生长速率和回收率下降缓慢, 逐渐高于无挂膜条件下对二甲苯晶层生长速率和回收率。

当采用挂膜操作时, 对二甲苯晶层纯度明显提高, 有利于对二甲苯保持一定的晶层生长速率与回收率。因此, 后续的实验研究在挂膜的条件下进行。

2.1.2 进料速率对结晶过程的影响 图3示出了进料速率对结晶过程的影响。从图3(a)可知, 随着进料速率的增加, 对二甲苯晶层生长速率和晶层纯度均先上升后降低。进料速率增大时, 熔融液线性喷淋密度增大, 液膜厚度及液膜流速变大。当夹套中冷却液能够在液膜向下流动的时间内移走结晶释放的热量时, 结晶速率随进料速率的增加而增大, 且较快的液膜流速使得液相夹带减少, 提高了晶层纯度; 但当冷却液达到冷却能力上限, 即能够吸收并移走的热量达到上限时, 继续增大进料速率, 结晶速率将不再变化, 过快的液膜流速对晶层表面的冲刷作用反而凸显出来, 导致晶层外围的晶体部分脱落, 晶层生长速率与晶层纯度降低。从图3(b)可知, 随着进料速率的增加, 晶层回收率逐渐下降。进料速率越大, 液膜越厚, 流速越快, 液膜的热阻越大且在结晶器中的停留时间越短, 表现为单位质量液体物料的移热量变少, 结晶量变少, 从而导致晶层回收率降低。

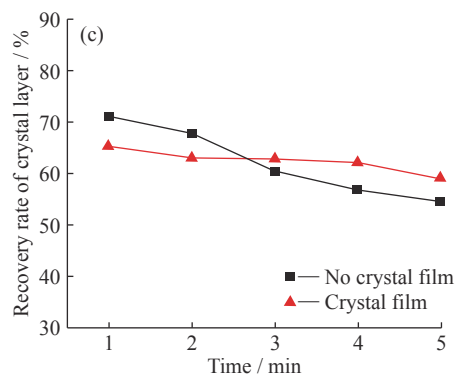
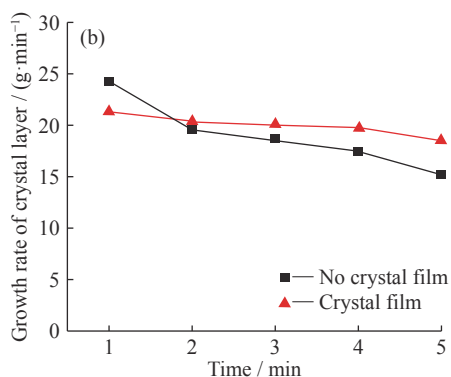
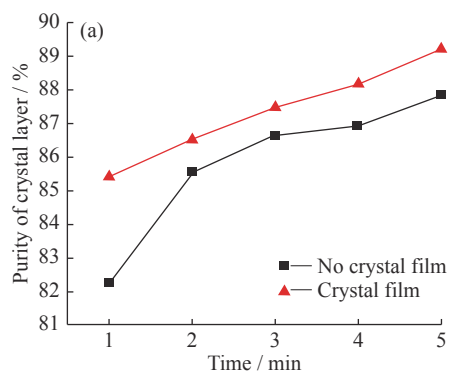


图2 挂膜对结晶过程的影响

Fig. 2 Effect of crystal film on crystallization

当进料速率为 60 mL/min 时, 晶层纯度最高, 且晶层生长速率与回收率较高, 因此, 选择 60 mL/min 为进料速率, 即线性喷淋密度(进料速率与结晶器内管周长的比值)为 360.53 mL/(m·min)。

2.1.3 原料预冷温度对结晶过程的影响 对原料进行预冷可缩小原料温度与结晶点温度之间的差异。预冷温度越低, 温差越小, 被冷却到结晶点温度的时间也越短, 结晶速率越快, 回收率越高; 同时液相夹带速率也加快, 液相夹带增多, 导致晶层纯度降低。图 4 示出了原料预冷温度对结晶过程的影响。从图 4 可知, 随着预冷温度降低, 晶层生长速率和回收率逐渐增大, 晶层纯度逐渐下降。

由于晶层纯度越高越有利于发汗过程, 降低原料预冷温度虽然有利于提高晶层回收率, 但回收率增幅较小, 反而会导致对二甲苯晶层纯度下降, 不利

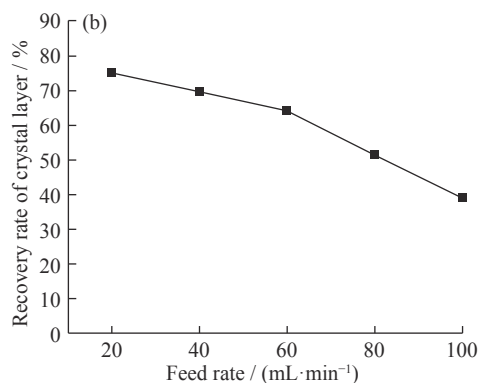
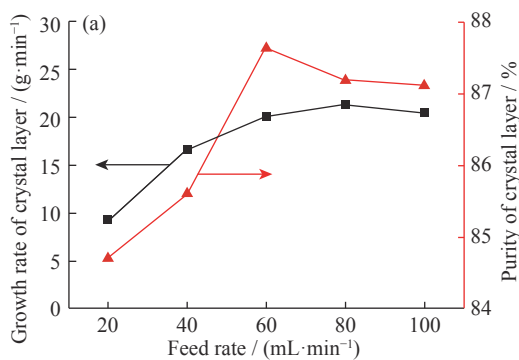


图3 进料速率对结晶过程的影响

Fig. 3 Effect of feed rate on crystallization

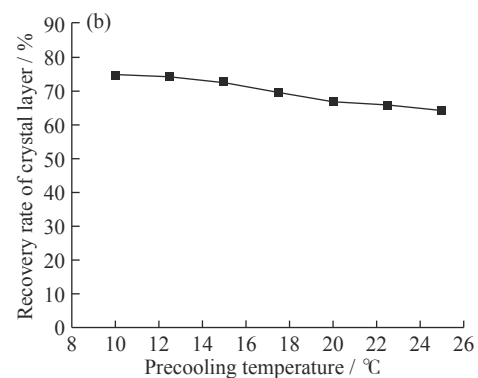
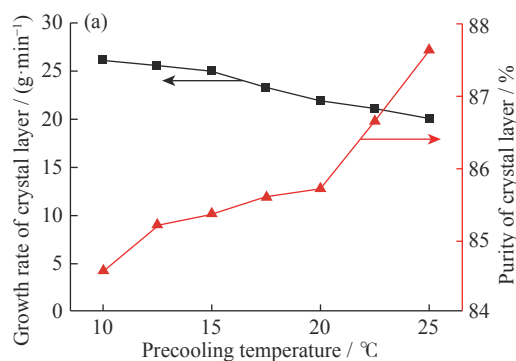


图4 原料预冷温度对结晶过程的影响

Fig. 4 Effect of precooling temperature on crystallization

于发汗过程, 同时考虑到能耗, 预冷温度越低能耗越高, 故选择预冷温度为 25 °C。

2.1.4 结晶温度对结晶过程的影响 图 5 示出了结晶温度对对二甲苯结晶过程的影响。从图 5 可知, 随

随着结晶温度的降低, 晶层生长速率和回收率提高, 晶层纯度降低。结晶温度越低, 体系过饱和度越大, 结晶速率越快, 回收率越高, 同时夹带的液相杂质也增多, 导致晶层纯度降低。当结晶温度为 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 对二甲苯晶层生长速率、晶层纯度和晶层回收率均较高。降低结晶温度, 晶层纯度大幅度下降; 提高结晶温度, 晶层回收率大幅度降低, 因此结晶温度选择 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

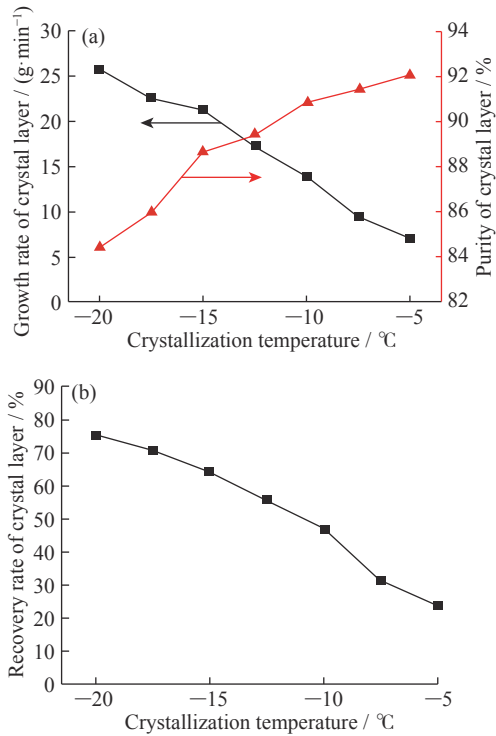


图5 结晶温度对对二甲苯结晶过程的影响

Fig. 5 Effect of crystallization temperature on crystallization of PX

**2.1.5 降温速率对结晶过程的影响** 图6示出了降温速率对对二甲苯晶层生长过程的影响。从图6可知, 随着降温速率的增加, 对二甲苯晶层生长速率和回收率增加, 晶层纯度降低。降温速率越快, 体系过饱和度越大, 结晶速率越快, 回收率越高, 同时液相杂质越多, 晶层纯度越低。因此, 降温速率可以提高晶层生长速率, 增加产量, 但是过快的降温速率会大幅度降低晶层的纯度, 不利于发汗过程, 也增加了能耗。由于降温速率大于 $0.15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时晶层纯度大幅度下降, 因此选择 $0.15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 为降温速率。

**2.2 发汗过程研究**

**2.2.1 升温速率对发汗过程的影响** 图7示出了升温速率对发汗过程的影响。从图7可知, 随着升温速率的增加, 汗液中对二甲苯含量(即纯度)逐渐升高, 产品中对二甲苯含量与回收率逐渐降低。升温速率主要影响发汗温度的升温快慢, 影响每个发汗温度

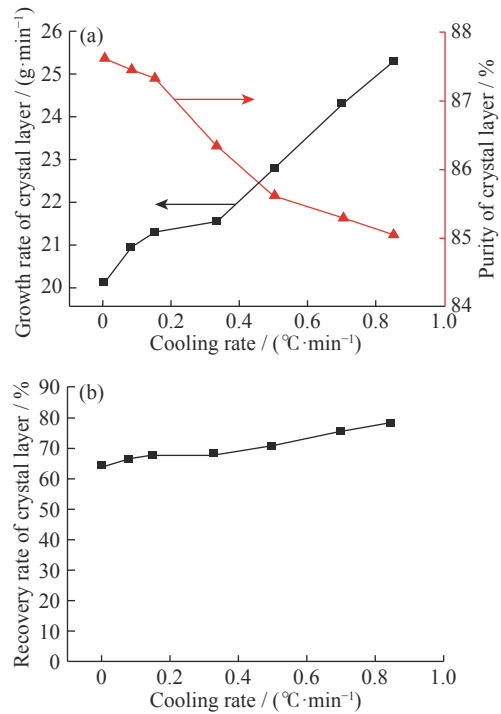


图6 降温速率对对二甲苯晶层生长过程的影响

Fig. 6 Effect of cooling rate on crystal layer growth process of PX

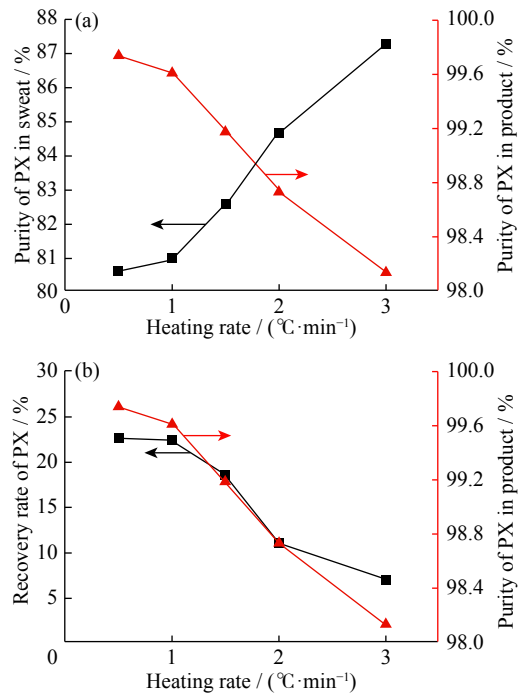


图7 升温速率对发汗过程的影响

Fig. 7 Effect of heating rate on sweating process

下晶层的停留时间。升温速率越快, 晶层在每个发汗温度下的停留时间越短, 同时升高到发汗终温的时间也变短, 导致整个发汗时间变短, 液相杂质没有足够时间从晶层中排出, 发汗结束时晶层中夹带的液相较多, 产品纯度较低; 同时由于晶层与冷却液之间的传热效应, 使得冷却液与晶层之间存在一定的

温度梯度,升温速率越快,温度梯度越大,从而导致部分晶体熔化,表现为汗液中对二甲苯含量的升高和对二甲苯回收率的降低。

升温越慢越有利于晶层纯化,对二甲苯产品纯度和回收率越高,但升温变慢意味着能耗和纯化周期的增加,对于实际生产是不利的。在本实验中,由于升温速率分别为 $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 与 $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时所得实验结果相差很小,且当升温速率高于 $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时,产品中对二甲苯含量和对二甲苯回收率大幅度下降,因此选择 $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 为发汗过程的升温速率。

2.2.2 发汗终温对发汗过程的影响 图8示出了发汗终温对发汗过程的影响。从图可知,随着发汗终温的升高,汗液和对二甲苯含量逐渐升高,而对二甲苯回收率逐渐下降。发汗终温越高,越接近晶体熔点,导致熔化的晶体量逐渐增多,汗液越多,晶层中夹带的液相杂质排出越多,表现为汗液和产品中对二甲苯含量的提高以及回收率的降低。因此,在实际生产过程中,要选择合适的发汗终温,在产品达到目标纯度的同时实现回收率的最大化。由于本实验的目标是制得纯度高于99.50%的对二甲苯,在发汗终温为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时已经达到(此时的对二甲苯纯度为99.60%),继续升高发汗终温,产品纯度提升不再明显,反而回收率急剧下降。因此,选择 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 为发汗终温。

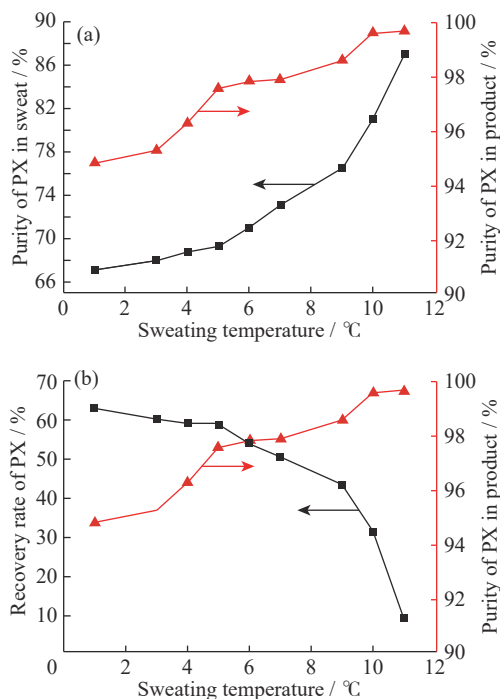


图8 发汗终温对晶层纯化过程的影响

Fig. 8 Effect of sweating temperature on crystal layer purification process

### 3 结论

本文以含有质量分数为75%对二甲苯的混二甲苯为原料,开展了降膜结晶分离提纯对二甲苯工艺过程研究,考察挂膜、进料速率、原料预冷温度、结晶温度、降温速率对结晶过程的影响,以及发汗终温、升温速率对发汗过程的影响。结果表明:挂膜有利于提高晶层纯度,保持一定晶层生长速率和回收率;增加进料速率有利于提高晶层生长速率和晶层纯度,提高产量,但会降低回收率,且过快的进料速率对晶层有冲刷作用,不利于结晶过程;降低原料预冷温度对晶层生长速率和回收率影响不大,但会大幅度降低晶层纯度;降低结晶温度和增加降温速率有利于提高晶层生长速率和回收率,但会降低晶层纯度;降低升温速率有利于提高产品纯度和回收率,但会增加实验周期;提高发汗终点温度有利于提高产品纯度,但会导致回收率大幅度下降。

综合考虑各种因素,确定了结晶条件为:挂膜、进料线性喷淋密度为 $360.53\text{ mL}/(\text{m}\cdot\text{min})$ 、预冷温度 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、结晶温度 $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、降温速率 $0.15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ;发汗条件为:升温速率 $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、发汗终温 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。最终得到的对二甲苯产品纯度在99.50%以上。降膜结晶分离提纯对二甲苯流程简单,操作简便,无需额外添加溶剂,产品纯度高,是一个绿色的结晶工艺。

### 参考文献:

- [1] 李绍军,曾根保,钱锋,等. 精对苯二甲酸装置溶剂脱水塔中对二甲苯累积量对分离效果的影响[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2008, 34(1): 24-28.
- [2] LIN Z, NIKOLAKIS V, IERAPETRITOU M G. Life cycle assessment of biobased *p*-xylene production[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(8): 2366-2378.
- [3] 陈亮,肖剑,谢在库,等. 对二甲苯悬浮熔融结晶动力学[J]. 化工学报, 2009, 60(11): 2787-2791.
- [4] 陈亮,肖剑,谢在库,等. 对二甲苯结晶过程的固液相平衡研究[J]. 聚酯工业, 2009, 22(1): 7-11.
- [5] 施大鹏,俞金寿. C8芳烃吸附分离过程模型化及仿真[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2005, 31(3): 354-357.
- [6] RASOULI M, YAGHOBI N. *Para*-xylene adsorption separation process using nano-zeolite Ba-X[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2014, 92(6): 1192-1199.
- [7] PILLIOD D, RANDALL K, HARDING E. Adsorption process with on-line adsorbent removal: US35788592[P]. 2016.

- [8] BERGER C V. Transalkylation process with recycle of C10 hydrocarbons: US4341914[P]. 1982.
- [9] 张超. 苯、甲醇烷基化催化剂改性及反应特性的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2013.
- [10] 郝西维, 刘秋芳, 刘弓, 等. 对二甲苯生产技术开发进展及展望[J]. 洁净煤技术, 2016, 22(5): 25-30.
- [11] 沈澍, 李士雨. 熔融结晶法分离提纯对二甲苯[J]. 化工进展, 2017, 36(5): 1605-1611.
- [12] JIANG X, 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.
- [13] JIANG X, HOU B, WANG J, *et al.* Model to simulate the structure of a crystal pillar and optimize the separation efficiency in melt crystallization by fractal theory and technique[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(17): 10229-10245.
- [14] 宫雨, 秦曼曼, 姜洪殿, 等. 对我国PX产业发展的战略思考[J]. 现代化工, 2017(3): 1-5.
- [15] 骆红静, 赵睿. 中国对二甲苯市场2016年回顾与展望[J]. 当代石油石化, 2017(5): 17-19.
- [16] 崔小明. 2016-2019年我国计划新建对二甲苯装置概况[J]. 聚酯工业, 2016(4): 11.
- [17] ECCLI W D, FREMUTH A D S. Crystallization of paraxylene from high purity paraxylene feeds: US5448005[P]. 1995.
- [18] ECCLI W D, FREMUTH A D S. Single temperature stage crystallization of paraxylene: US5498822[P]. 1996.
- [19] WILSAK R A. Energy efficient process for producing high purity paraxylene: US6565653[P]. 2003.
- [20] 瑞士苏尔寿公司化学技术部. 无溶剂结晶法[J]. 现代化工, 1993(11): 33-37.
- [21] 蒋守英. *L*-丙交酯绿色提纯新工艺研究[D]. 天津: 天津大学, 2009.
- [22] 陈亮, 肖剑, 谢在库, 等. 对二甲苯结晶分离技术进展[J]. 现代化工, 2009(2): 10-14.

## Separation and Purification of *p*-Xylene by Falling Film Crystallization

WANG Rui<sup>1</sup>, XU Yanxia<sup>1</sup>, SONG Xingfu<sup>1</sup>, WU Feike<sup>2</sup>, YU Jianguo<sup>1</sup>

- (1. National Engineering Research Center for Integrated Utilization of Salt Lake Resources, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;  
2. Changzhou Ruihua Chemical Eng & Tech Co. Ltd, Changzhou 213000, Jiangsu, China)

**Abstract:** Falling film crystallization is an important way to separate and purify *p*-xylene. Presently, *p*-xylene is mainly produced by toluene disproportionation technology, toluene methanol alkylation technology, benzyl alcohol alkylation technology and so on. However, all the products produced by these processes are a mixture containing *o*-xylene, *m*-xylene and *p*-xylene, with a mass fraction of *p*-xylene of more than 70%. It is difficult to separate and get high purity *p*-xylene by distillation because of their comparable melting points. Therefore, it is necessary to develop a low-cost and high-efficiency approach for *p*-xylene separation. In this paper, falling film crystallization was used to separate and purify *p*-xylene from mixed xylenes with high concentration of *p*-xylene (mass fraction 75%). Based on the growth rate, recovery rate and purity of *p*-xylene crystal layer, the effects of the hanging film, feed rate, precooling temperature of raw material, and crystallization temperature and cooling rate on the crystallization process were studied. Moreover, the effects of heating rate and terminal temperature of sweating on the sweating process were investigated as well. The key parameters of the falling film crystallization were provided for the industrial optimization. The experimental results suggested that the optimal crystallization conditions were hanging film, spray density of feed rate of 360.53 mL/(m·min), precooling temperature of raw material of 25 °C, crystallization temperature of 15 °C and cooling rate of 0.15 °C/min. And the optimal sweating conditions were heating rate of 1 °C/min and end temperature of 10 °C. As a result, the *p*-xylene product with purity of higher than 99.50% was obtained. The results can be benefit for the fundamental studies of industrial scale-up and process design.

**Key words:** *p*-xylene; falling film crystallization; separation and purification; process optimization