

硕士学位论文

工业混合间、对甲酚结晶分离的研究

姓名: 余慧莺

- 学号: 0920104073
- 所在院系: 化学系
- 学科门类: 化学工程与技术
- 学科专业: 应用化学
- 指导教师: 钱君律

副指导教师: 黄民

二O一二年三月



A thesis presented to the graduate school of Tongji University in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science

Study of Crystallization for Industrial Mixture of m- and p-Cresols

Name: Yu Huiying Student Number: 0920104073 School/Department: Department of Chemistry Discipline: Chemical Engineering and Technology Major: Applied Chemistry Supervisor: Professor Qian Junlv Dr. Min Huang

March, 2012

学位论文版权使用授权书

本人完全了解同济大学关于收集、保存、使用学位论文的规定, 同意如下各项内容:按照学校要求提交学位论文的印刷本和电子版本; 学校有权保存学位论文的印刷本和电子版,并采用影印、缩印、扫描、 数字化或其它手段保存论文;学校有权提供目录检索以及提供本学位 论文全文或者部分的阅览服务;学校有权按有关规定向国家有关部门 或者机构送交论文的复印件和电子版;在不以赢利为目的的前提下, 学校可以适当复制论文的部分或全部内容用于学术活动。

学位论文作者签名:

年 月 日

同济大学学位论文原创性声明

本人郑重声明:所呈交的学位论文,是本人在导师指导下,进行 研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外,本学位论文 的研究成果不包含任何他人创作的、已公开发表或者没有公开发表的 作品的内容。对本论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体, 均已在文中以明确方式标明。本学位论文原创性声明的法律责任由本 人承担。

学位论文作者签名:

年 月 日

摘要

间甲酚、对甲酚是重要的化工中间体,在农药、医药、染料、抗氧剂、合成 树脂等多个领域有着重要作用。但国内现有制备间、对甲酚单一异构体的方法都 存在产品纯度不高、使用大量有机溶剂、生产能耗高等问题。

本课题主要对尿素结晶法分离间、对甲酚进行了初步的探索。传统的尿素分离法中使用了大量甲苯作为溶剂,对环境污染严重。本文通过拉曼实时在线监测间甲酚与尿素的反应提出了一个初步假设:间甲酚与尿素反应为连串反应, A+2B→R,3R与S+3B(A为尿素,B为间甲酚,R为间甲酚与尿素2:1络合物, S为间甲酚-尿素3:3络合物)。根据拉曼光谱测得体系峰形的变化,结合 Polymath软件对反应动力学方程计算结果,不同间甲酚和尿素浓度配比的研究确 定了合适的尿素添加量区间,并发现采用较慢的冷却结晶速率可以使3R与S+3B 向逆反应方向移动,从而提高间甲酚与尿素络合产物的选择性。对于不同反应温 度的研究,计算得到的反应活化能符合络合反应的机理;同时证明了提高反应温 度,虽然有利于A+2B→R,但较高的温度会导致间甲酚与尿素2:1络合产物收 率的降低,与文献提供的实验结果一致。该部分的研究弥补了尿素分离法机理方 面的研究空白,解释了尿素结晶法分离间、对甲酚中遇到的诸如反应时间的选择、 尿素的添加量之类的问题。

本课题自行设计搭建了刮刀式悬浮结晶器和液压洗涤塔。通过对反应温度、 尿素用量、间甲酚与尿素反应时间、不同洗涤液、冷却结晶时间五个条件的间歇 结晶实验,摸索出尿素结晶法分离间、对甲酚的最佳实验条件;连续悬浮结晶分 离工业混合甲酚实验得到了较为理想的间、对甲酚产物,表明新型尿素结晶法是 切实有效的,为工业化生产打下了基础。

关键词:间甲酚,对甲酚,拉曼实时在线,反应机理,尿素结晶法

ABSTRACT

M-cresol and p-cresol are important intermediates in chemical industry, which play an important role in many fields, such as agricultural, pharmaceutical, dye, antioxidants, synthetic resin, etc. However, the existing methods for manufacturing the single isomers of m-cresol and p-cresol in China still have problems — the low purity, the heavy usage of organic solvent, and the high energy consumption in production, etc.

This study mainly concentrated on the preliminary exploration of the new urea adductive crystallization to separate m-cresol and p-cresol. Traditional urea separation method uses large amount of toluene as solvent. The reaction of m-cresol and urea was studied using in situ Raman spectroscopy. A tentative reaction mechanisms of m-cresol and urea is proposed, $(A+2B\rightarrow R, 3R \leftrightarrows S+3B, A \text{ for urea, } B \text{ for m-cresol, } R$ for a complex of m-cresol-urea, S for another complex of m-cresol –urea, respectively. According to the proposed reaction mechanisms and the recorded change of Raman line-shape with time, simulation results conducted via Polymath software were carried out to optimize the amount of urea needed for the reaction. And it is also found that lower rate of crystallization could improve the selectivity of the desired product. The activation energy was obtained according the complex reaction mechanism by fit the data from different reaction temperature. Results also indicated that higher reaction temperature would lower the yield of R (complex of m-cresol-urea), which agrees well with the data from literatures. This study filled the gap in the mechanisms of urea adductive crystallization, revealed various relationships between process conditions during urea adductive crystallization for m-cresol and p-cresol separation, such as the choice of reaction time, the additive amount of urea, etc.

The scrap type crystallizer and hydraulic washing tower are designed and built in this study. Through the experiments of five operation conditions - reaction temperature, dosage of urea, reaction time of m-cresol and p-cresol, different washing liquid and time of crystallization, the best experimental conditions of urea adductive crystallization for separating m-cresol from p-cresol were identified, which lay out the foundation for the future experiments of continuous suspension crystallization for separating m-cresol from industrial mixed cresols.

Key words: m-cresol, p-cresol, *In-situ* Raman spectroscopy, reaction mechanism, urea crystallization method

目录

第1章 引言1
1.1 间甲酚与对甲酚的分离提纯2
1.1.1 化学分离方法2
1.1.2 物理分离方法3
1.2 结晶分离4
1.2.1 熔融结晶技术4
1.2.2 熔融结晶技术的应用6
1.2.3 间、对甲酚的结晶分离7
1.3 本文研究意义和内容9
第2章 拉曼光谱在间、对甲酚分析中的应用11
2.1 拉曼光谱原理11
2.2 间、对甲酚分子振动光谱的 DFT 研究12
2.3 拉曼光谱实验13
2.3.1 试剂与仪器13
2.3.2 实验方法13
2.4 结果与讨论14
2.4.1 间甲酚、对甲酚及尿素的拉曼谱图分析14
2.4.2 间、对甲酚分子振动光谱 DFT 计算结果15
2.4.3 间、对甲酚的拉曼截面比计算19
2.4.4 工业间、对混合甲酚定量分析结果21
2.5 本章小结
第3章 间甲酚与尿素反应机理的研究23
3.1 反应机理及研究方法23
3.1.1 基元反应的类型23
3.1.2 复合反应24
3.1.3 研究反应机理的方法24
3.2 拉曼实时在线检测25
3.2.1 试剂与仪器25
3.2.2 实验方法
3.3 间甲酚与尿素反应机理的模拟计算27
3.4 结果与讨论27
3.4.1 拉曼实时在线监测峰形变化情况27
3.4.2 不同反应物初始浓度对反应的影响
3.4.3 不同反应温度对反应的影响31
3.5 本章小结

第4章 尿素结晶法分离工业间、对甲酚35
4.1 结晶器相关参数的计算35
4.1.1 换热面积的计算35
4.1.2 停留时间的计算35
4.1.3 晶体生产量的计算36
4.1.4 雷诺数的计算
4.1.5 对流传热系数的计算37
4.2 刮刀结晶装置的设计38
4.3 实验设备
4.4 间歇悬浮结晶实验42
4.4.1 间歇悬浮实验步骤42
4.4.2 间歇悬浮实验结果42
4.5 连续悬浮结晶实验47
4.5.1 连续悬浮结晶实验步骤47
4.5.2 连续悬浮结晶实验结果48
4.6 本章小结
第5章 结果与展望51
5.1 结论 51
5.2 进一步工作的方向52
致谢
参考文献
附录 A 定量分析间、对甲酚拉曼谱图拟合 58
个人简历、在读期间发表的学术论文与研究成果63

第1章 引言

甲酚的三种同分异构体邻甲酚、间甲酚、对甲酚是重要的精细化工中间体^[1], 三种甲酚异构体有着不同的作用,因此研究提高甲酚单一异构体的产量和质量, 可得到较好的经济效益。

邻甲酚为无色或略带淡红色结晶,有苯酚气味,有毒,有腐蚀性,主要用作 合成树脂、农药除草剂、医药、染料、抗氧剂等产品的原料^[1]。主要产品如环氧 甲酚酚醛树脂(ECN)^[2]在电子工业中可用于集成电路块封装、可塑薄板,也可 制备管件的功能性粉末涂料,应用于油田的油气开采^[3];邻甲酚用Kolbe-Schmi 法进行羧化反应后得到的邻甲基水杨酸主要用于制造偶氨染料,特别是酸性媒介 漂蓝B染料,可以制备蓝、紫、棕、绿等三苯甲烷类媒介染料20多种^[4]。国内邻 甲酚生产厂家不多,产量和质量均有限,仍需少量进口来满足国内需要^[5]。

间甲酚为无色或淡黄色液体,有苯酚气味,有毒,有腐蚀性,以间甲酚为原 料可以衍生出农药、香料、医药、电影胶片等多种产品^[1]。间甲酚在农药工业中 主要用于合成杀虫剂杀螟松、速杀威、倍硫磷以及拟除虫菊醋类农药中间体间苯 氧基苯甲醛等。间甲酚可以合成多种重要的香料,如麝香草酚、L-薄荷醇等。在 医药方面,间甲酚经甲基化制备的2,3,6-三甲基苯酚^[6]是合成维生素E的重要原 料,同时间甲酚也是合成灭癣三溴甲酚和一些新型的重要医药中间体。随着信息 工业的快速发展,间甲酚作为生产传真复印纸着色材料的原料,将会成为间甲酚 消费增长最快的领域。另外间甲酚还可应用于合成树脂、彩色胶片显影剂、粘合 剂等产品的生产。目前,国内生产间甲酚的厂家少且生产量无法满足大量的需求, 主要靠进口维持^[7]。

对甲酚为无色或微黄色的液体或晶体,以对甲酚为原料可以衍生抗氧剂、荧 光增白剂、医用消毒剂、染料、农药等^[1]。对甲酚最主要用途是用于合成抗氧剂 2,6-二叔丁基对甲酚(简称BHT),该产品不变色、对光稳定,是我国用量较大 的抗氧剂之一,广泛应用于橡胶、塑料、食品等行业^[8,9]。由间甲酚生产得到的 对羟基苯甲醛是重要的医药、香料、农药和液晶材料的中间体。另外,对甲酚衍 生物邻硝基对甲酚主要用于合成偶氨、分散和硫化染料;对甲酚生产的氟氰菊酯 和甲基立枯邻,还可以应用于汽油添加剂、食用油脂保存剂等。目前对甲酚的国 内供需基本平衡,但国内对甲酚的生产也面临不少问题,例如装置规模小、环境 污染严重、产品质量差等^[7]。

1.1 间甲酚与对甲酚的分离提纯

甲酚的传统来源是从煤焦油中提取^[10],从煤焦油中提取甲酚即为天然分离法。 但由于该法工艺复杂,分离装置众多等原因,已逐渐被化学合成法所替代。化学 合成法制备甲酚的方法有很多,例如甲苯磺化碱熔法^[11]、甲苯羟基化法^[12]、苯 酚甲醇烷基化法、异丙基甲苯法、重氮化水解法^[13]等等,一般为两、三种甲酚异 构体同时生产,即单一甲酚异构体的纯度低,且副产物较多,未达到分离提纯间 甲酚或对甲酚的目的。需要注意的是化学合成法在生产过程中使用了大量的强酸、 强碱或有毒溶剂,对设备损伤大,对环境也造成了极大的污染^[7]。

从煤焦油中分离提取甲酚,既可以降低这些化工中间体的生产成本,又可以 减少直接燃烧煤焦油对环境的污染,提高煤焦油的附加值,符合节能环保的主流 趋势。

由于邻甲酚与间、对甲酚的沸点差异较大,通过常规的精馏方法即可很好地 从混合甲酚中分离出来^[14]。但是间甲酚和对甲酚的沸点仅相差0.3℃,且从煤焦 油及石油组分制取的混酚中含有2,6-二甲酚,其沸点与间、对甲酚也比较接近(具 体参数见表1.1),用常规的精馏方法很难得到高纯度的间甲酚或对甲酚。自从 1920年来,众多研究人员就致力于利用物理方法或化学方法来纯化、回收甲酚异 构体。

组分	沸点(℃)	熔点(℃)
邻甲酚	190.8	30.9
间甲酚	202.8	10.9
对甲酚	202.5	35.5
2,6-二甲酚	203	43~45

表1.1 混酚中各组分的物理性质 Table1.1 Physical properties of component in phenols

2,0-___-):助

1.1.1 化学分离方法

应用化学方法进行甲酚异构体的分离已有较多研究。化学法分离间甲酚、对 甲酚的原理是两者取代基位置的差异导致间甲酚比对甲酚更易进行芳环上的亲 电取代反应,生成其它化合物,从而达到分离间、对甲酚的目的。

类螯合物分离法^[15,16]是利用间甲酚和对甲酚在苯坏上取代基位置不同,而间 甲酚可与COR2型类螯合剂生成类螯合物或复盐沉淀,再将其与对甲酚分离。采 用类螯合物分离法分离甲酚混合物,具有操作工艺简单、原料来源广、类螯合剂 制备简单且可再生循环使用等特点,是一种经济可行的分离方法。该分离法最大 的缺点就是间甲酚与醛形成的缩合物不可回收。

甲酚叔丁基化分离法^[17,18]的分离原理,是间、对混合甲酚在酸催化下与异丁 烯进行叔丁基化可逆反应。当催化剂用量较多、且反应温度较低(60~70℃)时, 甲酚发生叔丁基化;当催化剂用量较少、而反应温度较高(150~200℃)时,已 生成的叔丁基酚发生脱叔丁基反应。因为主产物和副产物的物性(如沸点等)相 差较大,而后便可通过常规的蒸馏方法分离间、对甲酚,但该法比物理分离法的 成本稍高。

络合分离法的原理^[19]是在间、对甲酚混合物中加入一种化合物,与间甲酚或 对甲酚形成固体络合物,从而达到分离的目的。工业上利用间甲酚-苯酚加合物 的熔点高于对甲酚-苯酚加合物的熔点,离心分离后再分馏便可以得到纯度在 90%以上的间甲酚。

1.1.2 物理分离方法

物理分离间、对甲酚的方法主要有四种:共沸分离法、离解萃取法、吸附分 离法及结晶分离法。

共沸蒸馏法^[20]是在对甲酚钠存在的条件下,使对甲酚与水共沸蒸出,而间甲酚从反应塔底排出。该法因能耗过高已被淘汰不再使用。

离解萃取法利用甲酚异构体在苯与NaOH水溶液两个体系中溶解度及离解常数的差异而达到分离目的^[21],虽然间甲酚的纯度可达93%~95%、对甲酚的纯度达76%,但因分离过程中使用了大量的有机溶剂,对环境造成的负面影响,因此该法也逐渐被淘汰^[22,23]。

结晶分离法利用间、对甲酚熔点差异较大而进行分离。自20世纪六、七十年 代发现增大压力可使甲酚的熔点增高,即解决了甲酚溶液在低温下粘度很大不易 进行固液分离的问题后^[24,25],Akira等人^[24]在一个高压环境下对间、对甲酚混合 物进行结晶处理,利用间、对甲酚熔点的差异通过结晶分离法进行分离。由于该 法使用高压,对工业设备及相应技术要求非常高,工业化成本较高,因此在我国 尚未有实际工业化应用。

吸附分离法是利用吸附剂对甲酚异构体的不同吸附能力,将甲酚异构体选择 性地吸附,然后在一定条件下用溶剂将其解吸,经分离得到高纯度的对甲酚^[17]。 在国外工业发达国家,已根据该法建立了相当规模的工业化装置,但因在分子筛 选择和制备上的困难,使得分子筛吸附分离甲酚异构体尚未在我国工业化。

综上所述,目前工业上应用的分离提纯甲酚工艺都存在着甲酚产品的纯度不 高、需要大量有机溶剂、工艺流程复杂或操作困难的缺点。从节能环保的角度考 虑,再结合实验室进行分离操作的可行性,本课题将从结晶分离间、对甲酚的方

法来展开研究。

1.2 结晶分离

结晶分离过程是一个同时进行多相非均相传热与传质的复杂过程。工业结晶 根据结晶物系的特性和操作条件主要分为溶液结晶、熔融结晶、升华结晶和沉淀 结晶^[26]。

溶液结晶即溶液浓度达到过饱和度时便有晶体析出,使稀溶液达到过饱和的 方法主要有三种:升温使溶剂蒸发、降温使物系溶解度降低、加压使溶解度降低。 熔融结晶一般以分离或纯化物质为目的,结晶温度在结晶物系的熔点附近,结晶 产品通常为整体液相或固相,仅在结晶过程中体现固液转化。升华结晶将一个挥 发组分与其它不挥发组分分离,在生化食品领域,利用水的升华的冻干法已是重 要操作。沉淀结晶通常指快速结晶,包括反应结晶和盐析结晶,其溶液饱和度往 往是通过添加反应剂、稀释剂等新组分的方法产生,且一般都具有不可逆性^[26,27]。

相较于其它化工分离操作,结晶分离的特点可归为以下五点[27]:

(1)能从多组分混合物或杂质较多的溶液中分离出高纯或超高纯的晶体,且结晶产品在包装、储存、运输及使用等多方面都较为方便;

(2)适用于许多难分离的混合物系,尤其是同分异构体混合物、共沸物系、 热敏物系等常规精馏法无法分离的物系^[28];

(3)比蒸馏、萃取、吸附等其它常用化工分离方法能量消耗小得多。因为结晶热仅为蒸发潜热的10%~30%,分离操作温度较低,因此对设备的要求也相应降低,操作更为安全^[29];

(4)一般没有毒/废气体逸出,在操作过程中一般不需要使用溶剂,是一种 环境友好的化工分离方式;

(5) 是一个复杂的单元操作,涉及到多相、多组分之间的传热-传质以及表面反应。换言之,结晶过程中需控制的变量多,粒度分布不确定性大,物系中的杂质对结晶过程有显著影响。

设计一个结晶过程需要先掌握相关物系的一系列基本信息:结晶物系的物理 及化学性质、相平衡数据(包括介稳区的相关数据)、结晶成核和成长的特征及 相应动力学、结晶溶液的流体动力学及特征等^[27]。

1.2.1 熔融结晶技术

熔融结晶分离是把固体或具有最低共熔点的共熔体混合物熔融,而后冷却结晶,并且利用结晶体本身的溶液洗涤结晶,借以提高所需成分的纯度。熔融结晶

技术因其操作温度低、比精馏耗能低、无需中间溶剂、获得产品纯度高等优点, 在有机物纯化与分离方面愈来愈引起人们的关注。对于同分异构体混合物、共沸 物系、热敏物系等沸点相近或受热不稳定的物质,且部分有机物在蒸馏过程中可 能发生分解或聚合反应时,采用结晶法分离更为合适^[26,27,30]。

熔融结晶的基本操作模式可分为以下三种,前两种主要应用于有机物的分离 提纯,第三种普遍应用于冶金材料或高分子材料的加工:

(1) 悬浮结晶法^[31],亦称为填充床结晶法。该法将熔融的混合物系置于有 搅拌的容器中,快速析出晶体粒子,过程中晶体粒子悬浮于熔融体中。而后通过 纯化、融化而作为产品排出。该法的一个缺点是产品的最终纯度取决于固液分离 的效率。研究表明,晶体粒度大、粒度分布宽度窄有利于得到较高的固液分离效 率^[32]。

(2)逐步冷凝法^[27,33],又称为定向结晶法或层式结晶法,即结晶物料在冷却面上从静止或熔融体滞流膜中直接沉析出结晶层。该法可分为静态结晶和动态 /降膜结晶两种,结晶过程大多为间歇操作。相比于悬浮结晶法,由于该法不需 要后续的固液分离步骤,产品往往纯度较高。

(3) 区域熔融法^[27]是将待纯化的固体材料从一端到另一端顺序局部加热, 即熔融区域顺序蔓延,以此提高材料的结晶度,达到改善材料物理性质的目的。

对于悬浮结晶法和逐步冷凝法来说,在实际操作过程中,由于传热-传质速 率、操作时间、无限接近平衡程度等多种非理想因素的影响,晶体不可避免地存 在杂质,需要通过纯化去除杂质^[34]。根据杂质的存在机理,所使用的杂质去除技 术也有所区别(如表1.2所示)。

杂质存在机理	杂质存在的部位	杂质去除技术
母液粘附	晶体表面粒子之间	洗涤,离心
宏观夹杂	晶体表面和内部包藏	挤压+洗涤
微观夹杂	内部包藏	发汗+重结晶
固体溶解度	晶格点阵	发汗+重结晶

表1.2 净化机理与方式[27]

Table1.2 Mechanism and methods of purification

提纯机理中的洗涤是指粘附在晶体表面的不纯母液被洗涤液(熔融结晶中一般采用纯的熔融产品作为洗涤液)所替换的过程。在悬浮结晶中,通常在晶体和洗涤液之间的逆流洗涤来提高洗涤效率^[27]。

发汗过程^[35]将晶层逐步加热升温,根据相平衡的原理,晶层中的部分晶体融 化,但由于晶层内部空间有限,部分融化液(汗液)从晶层内部排出,带出包藏

在晶层内部的母液杂质,使得晶体纯度进一步提高。晶体汗液形成和排出是一个 复杂的过程,主要影响因素有:传热速率、母液包藏率、汗液排出速率等。

重结晶包括将晶体从不纯母液中分离、晶体融化、部分熔融晶体再次结晶三 个步骤。在连续悬浮结晶过程中,一般通过温度较高的纯液体和温度较低的不纯 晶体相互接触来实现重结晶。

1.2.2 熔融结晶技术的应用

大部分熔融结晶过程在工业化中应用了塔式结晶器,熔融物系以液态形式进料,高纯产品一般也以液态形式从塔中输出,整个固液原料的传热传质过程均在塔内完成,即在结晶塔完成重结晶、逆流洗涤、发汗等全部过程,实现了从低共熔混合物或固体混合物中分离提纯高纯度的产物。为了避免生产过程中的多次重复结晶,各公司也相应研发了多种形式的塔式结晶器,大致可分为中央加料塔式结晶器、末端加料塔式结晶器和组合塔式结晶器三类^[27]。

目前已开发且进入工业应用阶段的熔融结晶分离装置均是针对某些特定体 系的,例如对萘和对二氯苯连续提纯的布朗底(Brodie)提纯器,间、对二甲苯 分离的菲利普(Phillips)塔式结晶器,主要应用于混合二氯苯分离的克西比(KCP) 型工业结晶装置等^[36]。

随着结晶分离技术的不断深入研究,一些新型结晶工艺开始崭露头角。例如 Bremband结晶过程、降膜结晶技术、熔融结晶与精馏耦合技术等。这些新技术 的开发在保持原有熔融结晶技术优点的同时,更加注重节能环保与实际操作性, 进一步拓宽了熔融结晶技术的应用范围^[37]。

本实验组在熔融结晶方面已有显著的研究成果。针对工厂生产原料浓度大小的问题, 王琰等人^[38]设计了一种新型的连续悬浮结晶工艺——单级冷冻、两次结晶(工艺流程图如图1.1所示)。将某一配比的料液进入温度较高的结晶器结晶, 排出的母液和另一配比的料液进入温度较低的热交换器结晶成核。在结晶器中所 得固相送入洗涤塔或直接作为高纯产品采出。单级冷冻的能量主要供给结晶成核, 而晶体的生长及重结晶所需能量由T₁与T₂的温差提供,从而降低了能耗。



图1.1 双进料连续悬浮结晶工艺流程图[39]

Fig.1.1 Continuous suspension crystallization process

罗婕^[40]对新型连续悬浮结晶工艺进行初步探索,自行设计和搭建连续悬浮结 晶实验装置——刮刀式结晶器和液压式洗涤塔,并在液压式洗涤塔上开展了洗涤 塔提纯工艺的初步探索,了解了各项操作工艺条件对洗涤塔操作的影响,为今后 的进一步研究奠定了基础。

1.2.3 间、对甲酚的结晶分离

对甲酚熔点35.5℃,间甲酚熔点10.9℃,两者相差较大,可考虑采用结晶分离法分离间、对甲酚。结晶法在工业上的实际应用是起精制作用,一般先取得间、 对混合甲酚,再采用结晶分离法分离两者。

Akira等人通过实验发现:在高压下甲酚异构体的熔点会升高。在高压(100~300MPa)和较高温度(30~800℃)下可使甲酚混合物结晶分离。用高压结晶分离法分离得到的对甲酚,其纯度可达98%。但是,高压结晶分离法分离间甲酚与对甲酚的方法存在较多问题^[24,25]:

(1) 需要使用大量的有机溶剂, 会引发环境污染的问题;

(2)实行过程中涉及一些棘手的操作,且需要的设备规模较大、高压操作 对设备的要求较高;

(3)虽然甲酚异构体熔点相差大、易于结晶分离,获得高纯度的间甲酚或 对甲酚在理论上是可行的,但在实际操作中,甲酚在低温时粘度特别大,会直接 形成过滤性很差的结晶化合物,导致固液分离过程很难继续进行; (4) 在提纯间甲酚或对甲酚的过程中,重复洗涤或发汗处理将导致收率大 大降低。

蒋胤^[41]发现在有一种或多种酚类化合物存在时使用有机溶剂进行至少一次 重结晶,可有效地从含有间、对甲酚的混合物中回收高纯度对甲酚。具体的实施 方案为在双酚A(也可带有杂质苯酚)存在下,以甲苯为溶剂,通过重结晶使间、 对甲酚分离。由等质量比的混合物得到了97%对甲酚与3%间甲酚的产物。该法 的优点是在有特定的结晶或重结晶介质存在下、采取一次或多次重结晶,随后通 过蒸馏或其它常用的回收操作方法便可得到高纯度的对甲酚。由于一次或连续多 次重结晶所需的介质并不昂贵,因此总成本要比其它需要溶剂或利用化学反应分 离的方法低。

马利群^[42,43]等人设计了结晶器,并用分步结晶法实现了间甲酚与对甲酚的分离,制备出了高纯度的对甲酚。对分步结晶法进一步研究并优化了工艺操作参数 后发现,在结晶过程中通入适量惰性气体可提高结晶效率,变温发汗效率高于恒 温发汗效率,发汗过程有利于晶层脱色。

络合结晶分离法是结晶法的一种,尿素分离法是络合分离法中最具代表性的 方法之一,已有较多的专利^[44,45]。尿素分离法的工艺简单,原料易得,产品纯度 高,投资少。但该方法使用了大量甲苯等有毒有机溶剂,不利于环境保护,有待 改进。目前,传统的尿素结晶法分离间、对甲酚通常分为以下两种方法:

第一种是饱和溶液助剂法,利用尿素,使混合甲酚饱和溶液在降温过程中析 出的间甲酚-尿素络合物。该方法需要添加助剂,混酚处理量小,生产周期长, 后处理工艺复杂,一次性分离率(一个周期产出间甲酚与对甲酚之和/混酚总投 量)低。

尚四华等人^[46]将尿素及间、对甲酚混合物加热至 80℃,待尿素颗粒全溶后 自然降温至 40℃,边搅拌边匀速滴加甲苯溶剂并冷却至-15℃,过滤后得尿素-间甲酚共晶滤饼,实验得出原料中尿素与间甲酚的最佳比例为 23g/50mL(物质 的量比为 1.4:1)、间/对甲酚混合物与溶剂甲苯最佳体积比为 1:3。

张超群^[47]在尿素法分离间、对甲酚实验中选取了定反应温度(80℃、100℃、120℃)、反应时间(0.5h、lh、2h)、溶剂(甲苯)用量量(100mL、150mL、200mL)、 萃取剂(尿素)用量(尿素与间甲酚摩尔比 0.7、1.0、1.3)四个因素,每个因素三个 水平,正交试验结果得到尿素法的最佳工艺条件为:反应温度 100℃,反应时间 0.5h,尿素与间甲酚的摩尔比为 1.3。

另一种是粉末降温法,尿素粉碎成粉剂后与混酚混合,在降温过程中和间甲 酚络合。该法不需加助剂,混酚处理量较粉末降温法稍有提高,但仍存在生产周

期长、一次性分离率不高的问题。

基于饱和溶液助剂法和粉末降温法中存在的问题,周银娥等人^[48]开发了升温 法工艺。将混合甲酚置于装有搅拌器的反应釜中,升温至一定温度,按间甲酚与 尿素摩尔比1.05~1.1的量加入尿素;恒温至尿素完全熔解后缓慢冷却至物料凝固 点,待有白色糊状物析出后恒温一段时间,经溶剂洗涤、离心分离后得到白色的 间甲酚-尿素络合物,再经溶剂漂洗、热水解络、精馏,得到含量大于99%的间 甲酚;而母液经热水洗涤、去水后精馏、控温结晶、离心分离后得到含量大于98.5% 的对甲酚。

由此可见,传统尿素结晶法虽然工艺简单、原料易得,工艺经过优化后也可 以获得较高纯度的产品。但该方法使用大量苯类有机溶剂,不利于环境保护,且 在分离过程中需要采取低温操作。

1.3 本文研究意义和内容

本课题为安徽时联特种溶剂股份有限公司的"间、对甲酚结晶分离"项目, 针对工业间、对混合甲酚和尿素三元体系在自行设计的刮刀式悬浮结晶装置中分 离提纯间甲酚和对甲酚。本文将着重从以下两方面展开研究:

(1)传统尿素结晶法分离间、对甲酚的研究一直围绕工艺方面展开,得出的工艺操作条件也没有统一定论,对间甲酚与尿素的反应机理也未有明确研究和说明。本课题将运用密度泛函理论(DFT)计算间、对甲酚的理论频率振动,对振动模式进行指认。将实验测得的拉曼光谱与 DFT 结果进行比较,为下一步利用拉曼光谱实时在线研究间甲酚与尿素反应过程中基团拉曼峰强和峰形变化的监测提供帮助。进一步,拟采用拉曼实时在线检测及动力学软件模拟计算反应速率相结合,探究间甲酚与尿素反应的机理,从根本上去解释尿素结晶分离中遇到的一些问题。

(2)现有的尿素分离法或结晶分离法存在大量使用有机溶剂的问题。本课题将对传统的尿素分离法和结晶分离法进行结合并优化,拟采用一种新型的尿素结晶分离法分离间、对甲酚。从节能角度看,由于结晶热仅为蒸发潜热的10%~30%,本文实验将设计分离操作的温度控制在0~85℃以内,从而降低能耗;从环保角度看,该工艺整个结晶过程中将设法不再使用溶剂,仅使用少量尿素,是环境友好的分离方法。

第2章 拉曼光谱在间、对甲酚分析中的应用

间、对甲酚进行定性定量分析的方法已有较多的研究。国内的检测方法主要 依赖于气相色谱法^[49,50],另外也有高效液相色谱法^[51,52]、紫外分光光度法^[53,54] 等。本课题尝试使用了气相色谱法及紫外分光光度法对间、对甲酚进行分析,但 实验结果显示:气相色谱法分析间、对甲酚对于色谱柱的要求较高,实验室现有 的毛细管色谱柱(型号 pona)无法分离间、对甲酚;而现有的紫外分光光度计 测量值不稳定,无法准确分析两者。因此选用激光拉曼光谱法分析这两种同分异 构体。

本章主要是利用拉曼光谱仪对间甲酚、对甲酚、尿素进行分析,结合量子力 学计算结果指认振动模式,确定间、对甲酚及尿素的特征峰。进一步对所采集到 的间甲酚、对甲酚的拉曼实验谱图使用拉曼软件处理,得到相应的峰强信息,再 通过计算实现间、对甲酚在混合甲酚中的定量分析研究。

2.1 拉曼光谱原理

拉曼光谱是1928年由印度物理学家C.V. Raman发现,至20世纪60年代激光的问世并作为光源引入拉曼光谱后,由于其制样简易、分析快速及检测样品只需微量即可测量已广泛应用于有机、无机、生物、环保等领域,成为了重要的分析工具之一^[55]。

当一束频率为v₀的入射光照射到样品上时,绝大部分可以透过,大约有0.1% 的入射光与样品分子之间发生非弹性碰撞,即碰撞时伴随着能量的交换,这种光 散射就是拉曼散射。与红外吸收光谱类似,拉曼谱线数目、位移大小、谱线长度 直接与分子所属空间群对称性质、振动或转动能级有关,因此对拉曼光谱的研究 可得到相应分子振动或转动的信息^[56]。

Venkateswarlu 等人^[57]研究了邻、间、对甲酚的拉曼光谱的频率和强度的关 系,发现间甲酚在 735 cm⁻¹、对甲酚在 841cm⁻¹处各有一个较强的信号峰,并认 为是苯环振动的信号峰。另外还指出 C-C 振动在 1000cm⁻¹ 附近;苯环上的-CH₃ 的不对称伸缩振动在 2916 cm⁻¹ 附近,且对甲酚的强度高于间甲酚的。对于同分 异构体拉曼光谱强度的不同,Venkateswarlu 等人也从电负性方面做了相应的解 释。-CH3 和-OH 间位时电子云密度最大,邻位时电子云密度最小,即电子云密 度的大小为间>对>邻;而电子云密度越大,则相应的拉曼光谱线的强度越低, 即同一位移处的强度为邻>对>间。

根据拉曼浓度的计算公式[58]:

$$I_{j} = I_{0} N_{j} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega}\right)_{j}$$
(2.3)

其中 I_j 是第 j 个峰的拉曼强度, I_0 是激光强度, N_j 是该测量点各组分的分子数, $\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega}\right)_i$ 是第 j 个峰校正后的拉曼截面。

由此可推导得到双组分浓度的拉曼浓度计算公式:

$$\frac{I_{j}}{I_{R}} = \frac{(\partial \sigma / \partial \Omega)_{j}}{(\partial \sigma / \partial \Omega)_{R}} * \frac{N_{j}}{N_{R}}$$
(2.4)

其中 I_R是参考峰的拉曼强度。

间甲酚与对甲酚强度比为 $\frac{I_m}{I_p} = y$,测量点对应间甲酚与对甲酚的分子数比为 $\frac{N_m}{N_p} = x$,间甲酚与对甲酚的拉曼截面比 $\frac{(\partial\sigma/\partial\Omega)_m}{(\partial\sigma/\partial\Omega)_p}$ 为斜率 k。通过间甲酚、对甲酚特 征峰强度的与质量的关系,可以推导出求解间甲酚在此双组分中的质量含量公 式:

$$X_{\rm m} = \frac{I_{\rm m}}{I_{\rm m} + \frac{(\partial\sigma/\partial\Omega)_{\rm m}}{(\partial\sigma/\partial\Omega)_{\rm p}}I_{\rm p}}$$
(2.5)

2.2 间、对甲酚分子振动光谱的 DFT 研究

分子振动光谱^[59]是研究分子结构和分子间相互作用的重要手段之一。光谱中 各个谱峰由峰频、峰强和峰形这三个基本参量描述,基本参量与分子的空间几何 结构、化学结构、电子云分布等性质密切相关。

研究分子振动光谱的主要理论有三种^[60,61]:密度泛函方法 (Density Function Theory,简称 DFT)、量子化学从头计算法(abinitio)和分子动力学模拟(Molecular Dynamic Simulation)。早在 1927 年,Thomas 和 Fermi 将原子体系的动能和势能用密度的函数来表示而建立了 Thomas-Fermi 模型^[60,62]。1965 年,Kohn 等人^[63]用具有相同单粒子密度的无相互作用体系的动能代替研究体系的动能(其余归入 交换相关能泛函),理论上可精确计算体系的电荷密度分布和总能量,使 DFT 理论开始应用于实际体系的计算。

本文计算本文结合密度泛函理论,运用 Gaussian98 软件计算间甲酚、对甲酚的理论振动频率。Gaussian98 软件^[64,65]是一个功能强大的量子化学综合软件,计算采用 B3LYP/6-31G 为基组,B3LYP 是将 DFT 中的交换函数与 Hatree-fock 中的交换函数结合得到的一种混合方法。在优化的平衡几何结构基础上,以关键词 FREQ (Raman)进行振动频率及拉曼活性的计算,利用 Gaussian View3.0 软件对计算所得的简正振动模式进行可视化处理,对目标分子的简正振动模式进行指认。

2.3 拉曼光谱实验

2.3.1 试剂与仪器

试剂:间甲酚(化学纯,国药集团化学试剂有限公司),对甲酚(进分98%, 国药集团化学试剂有限公司),尿素(脲,分析纯,国药集团化学试剂有限公司), 结晶实验用工业甲酚(间、对甲酚混合物,其中间甲酚的质量含量在70%左右, 取自安徽时联特种溶剂股份有限公司的精馏工业甲酚)。

仪器:显微共聚焦拉曼光谱仪(Invia,英国 Renishaw 公司),电子分析天平(LP123A,常熟百灵天平仪器有限公司)。

2.3.2 实验方法

在实验中,取间甲酚、对甲酚、4个不同配比间/对甲酚混合液(详细配比见表 2.1)及工业间/对甲酚混合液置于两端均开口毛细管中,并以石蜡封住毛细管的两端,以减少分析实验中甲酚的气味及其毒性对人体的伤害。自行配置的间、 对甲酚混合液,每个样扫描 5 次,其余每个样扫描 1 次。

Table2.1 Mixture ratio of m- and p-cresols

样品号	间甲酚 (g)	对甲酚 (g)	分子数比
1号混合	0.773	3.242	0.238
2号混合	1.571	2.380	0.660
3号混合	2.357	1.648	1.430
4 号混合	3.316	0.812	4.084

在黑暗的条件下,将液体样或固体样置于拉曼光谱仪的载物台上,进行拉曼 光谱扫描,光谱范围 10~4000cm⁻¹,积分时间选用 10s,仪器分辨率为 2cm⁻¹。由 于 50 倍物镜对焦毛细管比较费时且不容易准确对焦,在本实验中采用 5 倍物镜。 根据间甲酚、对甲酚标样的拉曼光谱图及 DFT 计算的结果,选取两者的特征峰, 以达到利用拉曼光谱仪定性分析的目的;建立两者质量比与相对拉曼强度的关系, 进一步推导计算得出间甲酚在混合甲酚中的质量含量,以达到定量分析甲酚异构 体的目的。

本文涉及到的拉曼强度将分别采用峰高和峰面积计算。拉曼谱图处理方面, 先对实验得到的拉曼光谱图进行基线处理,以消除荧光干扰;而后选择所要计算 的特征峰及其周围会对计算结果有影响的小峰,进行拟合计算,从而得到计算所 需的特征峰峰高或峰面积。

2.4 结果与讨论

2.4.1 间甲酚、对甲酚及尿素的拉曼谱图分析

间甲酚、对甲酚及尿素的拉曼光谱图如图2.1~2.3所示。通过图2.1及图2.2对 比发现:间甲酚在732 cm⁻¹、998m⁻¹处有强峰,对甲酚没有;对甲酚在821及841 cm⁻¹ 处有一个较强的双峰。根据尿素的拉曼谱图分析,尿素在1008cm⁻¹有很强的信号 峰,但这部分的信号峰与间甲酚998cm⁻¹有所重合。另外,尿素在3200-3500cm⁻¹ 处有一个三峰,该处的信号峰是尿素的特征峰。



图 2.1 间甲酚的拉曼光谱图







Fig.2.2 Raman spectrum of p-cresol

R



图 2.3 尿素的拉曼光谱图

Fig.2.3 Raman spectrum of urea

2.4.2 间、对甲酚分子振动光谱DFT计算结果

利用 Gaussian98 软件对间甲酚和对甲酚分子结构进行能量最低化的构型分析后,用 Gaussian View3.0 到处构型图,如图 2.4 和 2.5 所示。



图 2.4 DFT-B3LYP/6-31G 优化的间甲酚分子结构

Fig.2.4 Optimized molecular structure of m-cresol by DFT-B3LYP/6-31G



图 2.5 DFT-B3LYP/6-31G 优化的对甲酚分子结构

Fig.2.5 Optimized molecular structure of p-cresol by DFT-B3LYP/6-31G

将 DFT 理论计算得到的间、对甲酚拉曼光谱结果导入 Gaussian View3.0,对 各自分子振动的模式逐一指认,结果如表 2.2 和 2.3 所示。量子力学计算结果认为:间甲酚、对甲酚分别在 732、841cm⁻¹ 频率处的信号峰为对称环伸缩基频与 非平面环振动倍频之间的费米共振。又因为虽然间甲酚在 998cm⁻¹ 处有一个强度 很高的信号峰,但 2,6-二甲酚在 986cm⁻¹ 处的信号峰、苯酚在 1009cm⁻¹ 处的信号 峰以及尿素在 1008cm⁻¹ 处的信号峰会对其有影响,所以选取 732 cm⁻¹ 的信号峰 作为间甲酚的特征峰,而 841 cm⁻¹ 处的信号峰作为对甲酚的特征峰。

表 2.2 间甲酚分子理论计算的拉曼光谱振动模式指认 Table2.2 Identification of vibrational mode of m-cresol in Raman spectrum

序号	频率/cm ⁻¹	Plane	Assignment
1	27.0379	out	甲基 C-H 变形振动
2	202.793	out	苯环变形振动
3	230.06	out	苯环变形振动
4	295.69	in	甲基变形振动
5	298.808	out	O-H 变形振动
6	445.853	in	C=O 变形振动
7	449.649	out	苯环变形振动
8	523.41	in	苯环变形振动
9	544.91	in	苯环变形振动
10	569.593	out	苯环变形振动
11	682.701	out	苯环变形振动

续表 2.2			
序号	频率/cm ⁻¹	Plane	Assignment
12	742.305	in	苯环变形振动
13	767.038	out	苯环 C-H 变形振动
14	857.348	out	苯环 C-H 变形振动
15	879.241	out	苯环 C-H 变形振动
16	943.705	in	苯环变形振动
17	955.476	out	苯环 C-H 变形振动
18	1011.73	in	苯环变形振动
19	1021.92	out	甲基 C-H 变形振动
20	1058.43	out	甲基 C-H 变形振动
21	1111.43	in	苯环变形振动
22	1171.29	in	苯环 C-H 变形振动
23	1184.28	in	苯环 C-H 变形振动
24	1202.65	in	苯环 C-H 变形振动、O-H 变形振动
25	1296.78	in	苯环变形振动
26	1335.39	in	苯环 C-H 变形振动
27	1345.91	in	苯环伸缩振动
28	1414.2	out	甲基 C-H 变形振动
29	1475.6	out	甲基 C-H 变形振动
30	1490.66	out	甲基 C-H 变形振动
31	1511.58	in	苯环变形振动
32	1520.71	in	苯环伸缩振动
33	1626.72	in	苯环伸缩振动
34	1654.86	in	苯环伸缩振动
35	3022.69	out	甲基 C-H 伸缩振动
36	3077.14	out	甲基非对称伸缩振动
37	3103.24	out	甲基非对称伸缩振动
38	3151.27	in	苯环 C-H 非对称伸缩振动
39	3164.99	in	苯环 C-H 非对称伸缩振动
40	3177.86	in	苯环 C-H 非对称伸缩振动
41	8183.04	in	苯环 C-H 伸缩振动
42	3834.1	in	O-H 伸缩振动

序号	频率	Plane	Assignment
1	54.7437	out	甲基 CH 转动
2	146.982	out	CH3变形振动
3	285.169	out	OH 变形振动
4	308.973	in	CH3变形振动
5	338.492	out	CH3变形振动
6	424.144	in	CH3变形振动
7	430.44	out	苯环变形振动
8	471.906	in	苯环变形振动
9	517.71	out	苯环变形振动
10	671.599	in	苯环变形振动
11	692.165	out	苯环变形振动
12	740.452	in	苯环变形振动
13	825.426	out	苯环 C-H 变形振动
14	846.62	in	苯环变形振动
15	854.128	out	苯环 C-H 变形振动
16	947.027	out	苯环 C-H 变形振动
17	990.687	out	苯环 C-H 变形振动
18	1022.71	out	甲基 C-H 变形振动
19	1044.88	in	苯环变形振动
20	1093.21	out	甲基 C-H 变形振动
21	1141.32	in	苯环 C-H 变形振动
22	1167.36	in	苯环 C-H 变形振动、O-H 变形振动
23	1215.75	in	苯环 C-H 变形振动
24	1240.3	in	甲基连接苯环 C-C 伸缩振动
25	1265.73	in	C-O 伸缩振动
26	1343.84	in	苯环伸缩振动
27	1376.7	in	苯环 C-H 变形振动
28	1454.39	out	甲基 C-H 变形振动
29	1461.93	in	苯环伸缩振动
30	1530.1	out	甲基 C-H 变形振动

表 2.3 对甲酚分子理论计算的拉曼光谱振动模式指认

Table2.3 Identification of vibrational mode of p-cresol in Raman spectrum

续表 2.3			
序号	频率	Plane	Assignment
31	1534.21	out	甲基 C-H 变形振动
32	1554.59	in	苯环 C-H 变形振动
33	1628.31	in	苯环伸缩振动
34	1653.47	in	苯环伸缩振动
35	3007.05	out	甲基 C-H 伸缩振动
36	3058.45	out	甲基 C-H 伸缩振动
37	3088.42	out	甲基 C-H 伸缩振动
38	3145.76	in	苯环 C-H 伸缩振动
39	3155.91	in	苯环 C-H 伸缩振动
40	3168.68	in	苯环 C-H 伸缩振动
41	3199.03	in	苯环 C-H 伸缩振动
42	3694.04	in	O-H 伸缩振动

2.4.3 间、对甲酚的拉曼截面比计算

样品进行拉曼光谱扫描时,若选择去除cosmic ray(宇宙线),每次扫描时间在3分钟左右;若不去除,则在1分钟左右,相比其它,分析间、对甲酚的方法, 检测时间大大缩短。较短的检测时间是进一步利用拉曼光谱实时在线检测样品反应情况的有利条件。

对配置的四组间、对甲酚混合液进行拉曼扫描,所得光谱图如图2.6所示, 由上至下分别为1号、2号、3号、4号混合甲酚。



Fig.2.6 Raman spectrum of different mixture cresols

将所得光谱图进行曲线拟合处理,得到间、对甲酚峰高的拉曼强度比(表 2.4) 和相应的工作曲线 y=0.74x, R²=0.999(如图 2.7 所示)。根据间、对甲酚 的质量比(即两者分子数比)与其拉曼强度比,结合纵向误差带,得到间、对甲 酚峰高的拉曼截面比 $\frac{(\partial \sigma / \partial \Omega)_{732 \text{ cm}^{-1}}}{(\partial \sigma / \partial \Omega)_{841 \text{ cm}^{-1}}}$ 为 0.74,即可推导出间甲酚在此双组分中的质 量含量公式: X = $\frac{I_m}{I_m + \frac{(\partial \sigma/\partial \Omega)_{732 \text{ cm}^{-1}}}{I_m + \frac{(\partial \sigma/\partial \Omega)_{732 \text{ cm}^{-1}}}{I_m + 0.74 * I_p}}} = \frac{I_m}{I_m + 0.74 * I_p}$ 。

Table2.4 Peak-fitting Raman intensity ratio of m- and p-cresols					
样品编号	1号混合	2 号混合	3 号混合	4 号混合	
$N_{732CM}^{-1}/N_{841cm}^{-1}$	0.2033	0.5222	1.0956	3.0056	
正偏差	0.0013	0.0022	0.0048	0.0414	
负偏差	0.0013	0.0025	0.0028	0.0198	

表2.4 间、对甲酚峰高拟合拉曼强度比



图2.7 间、对甲酚工作曲线(拉曼峰高拟合)



拉曼光谱图进行曲线拟合处理,得到间、对甲酚峰面积的拉曼强度比(表2.5) 和相应的工作曲线y=0.61x, R²=0.996(如图2.8所示)。计算得到间、对甲酚峰 面积的拉曼截面比 $\frac{(\partial\sigma/\partial\Omega)_{732 \text{ cm}^{-1}}}{(\partial\sigma/\partial\Omega)_{841 \text{ cm}^{-1}}}$ 为0.61,即可推导出间甲酚在此双组分中的质量

含量公式: X =
$$\frac{I_m}{I_m + \frac{(\partial \sigma/\partial \Omega)_{732 \text{ cm}^{-1}}}{(\partial \sigma/\partial \Omega)_{841 \text{ cm}^{-1}}}I_p}} = \frac{I_m}{I_m + 0.61*I_p}$$
。

Table2.5 Area-fitting Raman intensity ratio of m- and p-cresols					
	1号混合	2 号混合	3 号混合	4 号混合	
$N_{732CM}{}^{-1}\!/\!N_{841cm}{}^{-1}$	0.2070	0.4593	0.9197	2.4602	
正偏差	0.0048	0.0012	0.0030	0.0534	
负偏差	0.0045	0.0017	0.0019	0.0328	

表2.5 间、对甲酚峰面积拟合拉曼强度比



图 2.8 间、对甲酚工作曲线(拉曼峰面积拟合)



2.4.4 工业间、对混合甲酚定量分析结果

将工业混合间、对甲酚进行拉曼光谱扫描,拉曼谱图经曲线拟合处理(如图 2.9 所示)后得到:峰高拟合 *I*_m=30212.1, *I*_p=20940.8,计算得工业甲酚中间甲酚的质量含量为 *X*=66.1%;峰面积拟合 *I*_m=327482,*I*_p=269076,计算得工业甲酚中间甲酚的质量含量为 *X*=66.6%。该质量含量与工厂气相色谱分析原料得到的数据一致。



图 2.9 工业甲酚拉曼谱拟合图

Fig.2.9 Raman spectrum of industrial cresols' curve-fitting

因为峰高和峰面积两种拟合方法用于定量计算得到的结果相差无几,且在本 文的实验中峰高拟合的情况更好,因此在后期定量计算方面均选用峰高拟合的方 法,即间甲酚在间、对甲酚双组分中的质量含量为 $X = \frac{I_m}{I_m + 0.74*I_p}$ 。

2.5 本章小结

利用DFT理论计算和拉曼光谱实验两种方法得到间甲酚与对甲酚的拉曼光 谱,理论值与实验值基本吻合,并对两者分子振动模式进行了初步指认:间甲酚、 对甲酚分别在732、841cm⁻¹频率处的信号峰为对称环伸缩基频与非平面环振动倍 频之间的费米共振。选取732 cm⁻¹的信号峰作为间甲酚的特征峰,841 cm⁻¹处的信 号峰作为对甲酚的特征峰,尿素在3200-3500cm⁻¹处的三峰作为尿素的特征峰。

定量分析方面,建立了间甲酚、对甲酚质量比(即两者分子数比)与其拉曼 实验的强度比的工作曲线,得到相应的拉曼截面比,可通过计算得出混合甲酚中 间甲酚或对甲酚的质量。

实验发现拉曼光谱分析样品时间短,这有助于更细致地对间甲酚与尿素反应 进行实时在线监测。该章节得出的定量分析结果也将应用于结晶分离后产品纯度 的检验。
第3章 间甲酚与尿素反应机理的研究

尿素结晶法利用尿素特殊的分子结构,将间甲酚锁在其六边形中心孔之内, 形成间甲酚-尿素的白色粉状分子化合物,经离心分离后,间甲酚-尿素分子化合 物再升温分解即得纯的间甲酚,而离心分离后的母液经控温结晶可以得到纯的对 甲酚^[21]。

目前国内对尿素结晶法的研究主要集中在工艺参数上的优化,对一些重要参数的取值也不统一。例如尿素的用量问题,尚四华、张超群等人^[46,47]认为尿素的量应大于间甲酚的量,两者物质的量比应在1.3~1.4:1,而周银娥等人^[48]认为尿素与间甲酚物质的量比应为1:1.05~1.1;对络合反应的最佳温度也有不同的观点,100℃、80℃都有见文献。究其原因,归结于对间甲酚与尿素的反应机理方面尚未有明确的研究和说明。

本章利用拉曼实时在线监测间甲酚和尿素的反应,通过峰形变化,结合动力 学软件计算探究可能存在的反应机理。应用拉曼光谱法进行定量分析的一大优点 就是不用接触样品,也不需要对样品进行预处理。因此该法可在间甲酚与尿素混 合样品升温反应的同时,不接触样品即可对其进行分析。

3.1 反应机理及研究方法

化学中的一个反应的机理包括从反应原料转变为产物过程中所发生的全部 事情,需要考虑到反应物的用量、催化剂的选择、反应的立体化学、产物等。完 整的反应机理应详细描述每一步转化的过程,包括键的断裂和生成、过渡态的形 成以及每一转化步骤的相对速率大小等。研究反应机理的目的是认识在反应过程 中,发生反应体系中的原子或原子团在结合次序、结合位置和结合方式上的变化 和过程^[66]。

虽然整个化学变化所发生的物质转变在宏观上可能有很明显的表现,但为了 探明这一过程的反应机理,通常需要通过实验来验证。反应进行的途径的主要决 定因素有分子本身的性能、进攻时机的性能和反应条件等。一个化学反应可以看 成是若干个基元反应的综合结果,而每一个基元反应都具有特定的反应分子数和 速率方程。

3.1.1 基元反应的类型

基元反应可分为四类:取代反应、加成反应、消除反应和重排反应^[67]。 取代反应是指有机化合物分子中一个基团(或原子)被进攻试剂所取代的反 应。取代反应可分为亲核取代、亲电取代和自由基取代三类反应,比较常见的是 芳环的亲电取代,脂肪卤代物或芳香卤代烃的水解、醇解等反应。

加成反应是不饱和化合物的一种特征反应。反应物分子中的重键打开,原来 重键两端的原子各连接上一个新的基团。加成反应可分为亲核加成、亲电加成、 自由基加成和协同加成等几类。其中最常见的是烯烃的亲电加成和羰基的亲核加 成。

消除反应是指有机化合物分子和其他物质反应,失去部分原子或官能基。反 应后的分子会产生多键,从而提高反应物的不饱和度或使反应物变为不饱和有机 化合物。常见的消除反应有以下几种:α-消除反应、β-消除反应、远程消除反应、 协同消除反应等。

重排反应是分子的碳骨架发生重排生成结构异构体的化学反应,通常涉及到 取代基由一个原子转移到同一个分子中的另一个原子上的过程。重排反应可分为 亲核重排、亲电重排、自由基重排、迁移重排,较常见的包括呐夸重排、瓦格纳 尔-梅尔外因重排等。

3.1.2 复合反应

两个或两个以上基元反应组成的宏观总反应,称为复合反应。常见的复合反应分为对行反应、平行反应、连串反应和链反应四类^[68]。

对峙反应又称可逆反应,该类反应在正方向和逆方向上同时进行。如将反应 表示为 aA+bB≒gG+hH,当反应达到化学平衡时则有:k₊C^a_AC^b_B = k₋C^g_CC^h_H。温度 对该类反应的影响与反应的热效应有关。

在给定条件下,反应物能同时进行几个不同反应,得到不同产物的总反应称 为平行反应。平行反应的影响因素主要催化剂的选择和反应温度的设定。

连串反应一般要经过多步才完成,前一步的产物作为下一步的反应物而连续 进行,即A $\stackrel{k_1}{\rightarrow}$ B $\stackrel{k_2}{\rightarrow}$ C,速率最慢的一步为整个反应速率的控制步骤。

一旦引发反应,便发生一系列连串反应使反应自动进行下去的称为链反应。 其原理是存在化学活性很高的自由基。一个链反应的完整步骤包括链引发、链传 递、链终止这三个过程。

求解复合反应速率的方法通常有三种:控制步骤法、稳态近似法和平衡近似 法。前两种一般适用于连串反应的求解,平衡近似法更多地用于对峙反应的求解。

3.1.3 研究反应机理的方法

反应机理的确定,需要用多种方法从不同角度加以证明,同时进行实验辅助 证明。常用的方法有以下几种: (1)测定产物的结构和组成;而对于会产生中间体的反应,分离中间体并用光谱法、NMR 核磁共振等方法加以鉴定;

(2)利用产物立体化学的特殊性可以推断反应的过程;

(3)利用同位素标记可以解释反应过程中的部分细节;或是利用同位素元素替代,如氘代替氕,可使反应速度有明显变化,这种变化说明过渡态中与同位素相连的键正在断裂,其大小指出过渡态相对于反应物和产物的位置;

(4)由于任何体系都有转变为最稳态的趋势,从反应热力学的方面也可判断反应进行的程度;

(5)根据反应动力学提出可能的机理,通过实验得出的反应速率与推导得 到的速率进行比较,可排除与实际观察到动力学不相符的机理;

此外还有过渡态图解法,比较新颖的飞秒化学法等方法。

3.2 拉曼实时在线检测

高分子中的C=C、C-C、S-S、C-S、N-N等基团对拉曼光谱非常敏感, 伴随着高分子动力学过程的交联反应,会引起相应的拉曼光谱中的某些特征谱带 突然消失或发生剧烈变化,因此可利用谱带的这些变化可以跟踪相应的动力学过 程来研究其机理^[58]。

毛秋娟等人^[69]利用拉曼光谱仪实时在线检测并定量分析光固化树脂固化过程。分别在20mw、30mw、40mw的激光功率下固化VLC-760,分析得出:乙烯基浓度的下降速率随着功率的增加而加快;激光功率选用40mw时的固化反应速率最快。固化40分钟后,乙烯基的实际转化率达到约70%。

王丽媛^[70]利用拉曼光谱和扫描电镜研究了载气(氩气)流量和反应温度对乙醇为碳源通过化学气相沉积制备单壁碳纳米管的影响。结果表明,当载气流量为 150sccm时制备的单壁碳纳米管样品质量较好;载气流量过多或过少都会增加产物中无定形碳杂质和多壁碳纳米管的含量。并发现不同导电性质的单壁碳纳米管随温度的改变都会引起拉曼峰相对强度的变化。

王卫东等人^[71]利用拉曼光谱技术分析了亚油酸自氧化过程及紫外辐照对亚 油酸氧化反应的影响。实验结果说明拉曼光谱信号峰的变化能表征脂肪酸氧化过 程中基团的变化以及紫外辐射处理对脂类物质氧化的影响,为脂质过氧化反应机 理的研究提供了一种有效的研究手段。

3.2.1 试剂与仪器

试剂:间甲酚(化学纯,国药集团化学试剂有限公司),尿素(脲,分析纯,

国药集团化学试剂有限公司)。

仪器:显微共聚焦拉曼光谱仪(Invia,英国 Renishaw 公司)。

因为需要在加热样品使其反应的同时对样品进行分析,所以自行设计了一套 装置与拉曼光谱仪连用。装置的结构简图如图 3.1 所示。



图 3.1 拉曼实时在线检测装置简图

Fig.3.1 Schematic diagram of reaction assembly for in-situ Raman spectroscopy study

样品盒选用圆柱形铝盒或六边形不锈钢盒,在接缝处以环氧树脂胶水密封; 样品盒顶部中心开一个直径 6.5mm 的孔,用于装填样品;样品盒顶部边缘开一 个直径 4mm 的小孔,用于安装测量样品温度的 PT100 铂电阻。

在样品升温阶段需磁力搅拌使样品受热均匀。拉曼光谱仪样品台的空间有限, 而常规的磁力搅拌器尺寸较大,因此无法实现与拉曼光谱仪连用。自行设计的磁 力搅拌装置主体是普通的电脑风扇,在风扇表面的中心贴上两粒磁铁,这样风扇 的转动便可带动样品盒内聚四氟乙烯转子的转动,达到搅拌使样品均匀受热的目 的。在风扇上表面的的四个角上粘贴保护垫,减少风扇运行时的振动对样品盒位 置的影响。

3.2.2 实验方法

(1)将间甲酚与尿素以一定的配比置于自制的样品盒中,在开口处盖上玻璃片,四周以胶水密封。将样品盒、加热片及磁力搅拌装置置于拉曼光谱仪的载物台上,用温控仪调节设置反应温度后,进行实时拉曼检测试验。快速升温至所需的反应温度后,每隔6分钟对样品进行一次拉曼光谱扫描。

(2)浓度与反应机理关系的研究采用4组不同间甲酚与尿素摩尔比的样品 进行实时拉曼在线实验,尿素与间甲酚的摩尔比分别为0.3、0.5、0.7及0.9;温 度与反应机理关系的研究采用4个不同反应温度进行拉曼实验:60℃、65℃、70℃、 75℃。

(3)得到的拉曼谱图选取特征峰 732cm⁻¹ 附近的一段(700~800 cm⁻¹),对

拉曼实时在线监测得到的拉曼光谱图进行基线处理,消除荧光干扰,而后进行曲 线拟合,计算特征峰的半峰宽。通过半峰宽的变化情况来研究间甲酚与尿素的反 应机理。

3.3 间甲酚与尿素反应机理的模拟计算

Polymath 软件^[72]是 Michael B. Cutlip 等人开发的一款应用于工程计算及数值 分析的软件。本文应用该软件对可能存在的间甲酚与尿素的反应进行求解, 根据 拉曼实验所得的一系列半峰宽数值, 调节反应速率常数 k 值来探究可能存在的间 甲酚与尿素反应的反应机理。

假设间甲酚与尿素的反应为连串反应,具体反应如下所示:

A+2B
$$\rightarrow$$
R, $r_{\rm R} = \frac{dC_{\rm R}}{dt} = k_1 C_{\rm A} C_{\rm B}^2$ (3.1)

$$3R \Rightarrow S+3B, -r_R = -\frac{dC_R}{dt} = -k_{2+}C_R^3$$
 (3.2)

0

0

0

其中A为尿素,B为间甲酚,R为间甲酚-尿素2:1络合物,S为间甲酚-尿素3:3 络合物(以尿素与间甲酚交替连接成六边形)。

根据相应的反应速率的微分方程,通过Polymath软件来求解此微分方程组的求解,见表3.1。

表3.1 Polymath软件求解微分方程组

反应速率微分方程	初始值	0.3配比	0.5配比	0.7配比	0.9配比
$d(C_A)/dt = -k_1 C_A C_B^2$	C_{A0}	2.576	3.592	5.05	6.2
$d(C_B)/dt = -k_1 C_A C_B^2 + k_2 C_R$	C_{B0}	8.45	7.904	7.39	6.89

 C_{R0}

Table3.1 Differential equations solved using Polymath

0

3.4 结果与讨论

 $d(C_R)/dt = k_1 C_A C_B^2 - k_2 C_R^3$

3.4.1 拉曼实时在线监测峰形变化情况

拉曼谱图经拟合处理后,得到的 732cm⁻¹峰形变化(即半峰宽变化)的数据 如表 3.2 和 3.3 所示:

						-		
0.3 配比		0.5 配比		0.7 配比		0.9 配比		
	序号	半峰宽	序号	半峰宽	序号	半峰宽	序号	半峰宽
	常温	9.30674	常温	9.31486	常温	9.29998	常温	8.83885
	75-1	9.75568	75-1	9.71146	75-1	9.53339	75-1	9.47246
	75-2	9.51372	75-2	9.64105	75-2	9.54453	75-2	9.67635
	75-3	9.84639	75-3	9.77427	75-3	9.58519	75-3	9.67645
	75-4	9.82232	75-4	9.59578	75-4	9.48333	75-4	9.73297
	75-5	9.38024	75-5	9.6703	75-5	9.53594	75-5	9.79018
	75-6	9.57777	75-6	9.57059	75-6	9.58969	75-6	9.59995
	75-7	9.52497	75-7	9.53137	75-7	9.51861	75-7	9.67906
	75-8	9.76609	75-8	9.49574	75-8	9.51061	75-8	9.88345
	75-9	9.56345	75-9	9.47509	75-9	9.51714	75-9	9.46672
	75-10	9.49746	75-10	9.50798	75-10	9.51416	75-10	9.74161
	75-11	9.41754	75-11	9.36615	75-11	9.49641	75-11	9.45209
	75-12	9.54433	75-12	9.32601	75-12	9.49332	75-12	10.11135
	75-13	9.35404	75-13	9.3498	75-13	9.44844	75-13	9.53891
	75-14	9.45974	75-14	9.24017	75-14	9.44223	75-14	10.02577
	75-15	9.24579	75-15	9.34866	75-15	9.41189	75-15	9.35366

表3.2 不同浓度配比下拉曼半峰宽变化情况

Table 3.2 Raman FWHM of different samples

表3.3 不同反应温度下拉曼半峰宽变化情况

	Table3.3 Raman	FWHM c	of samples	under	different	reaction	temperature
--	----------------	--------	------------	-------	-----------	----------	-------------

60°C		65 ℃		70° ℃		75℃	
序号	半峰宽	序号	半峰宽	序号	半峰宽	序号	半峰宽
常温1	9.47736	常温	8.85667	常温 1	9.38689	常温	9.31486
常温 2	9.57078	65-1	9.55371	常温 2	9.38403	75-1	9.71146
60-1	9.53432	65-2	9.71911	70-1	9.71037	75-2	9.64105
60-2	9.83072	65-3	9.72911	70-2	9.62075	75-3	9.77427
60-3	9.90633	65-4	9.74767	70-3	9.72457	75-4	9.59578
60-4	9.82619	65-5	9.79813	70-4	9.60636	75-5	9.6703
60-5	9.70845	65-6	9.76221	70-5	9.71734	75-6	9.57059
60-6	9.71808	65-7	9.63984	70-6	9.72318	75-7	9.53137
60-7	9.69022	65-8	9.82492	70-7	9.69252	75-8	9.49574
60-8	9.72642	65-9	9.76815	70-8	9.69205	75-9	9.47509
60-9	9.83165	65-10	9.88427	70-9	9.66919	75-10	9.50798
60-10	9.69304	65-11	9.70681	70-10	9.65281	75-11	9.36615
60-11	9.58705	65-12	9.78737	70-11	9.60846	75-12	9.32601
60-12	9.68253	65-13	9.77416	70-12	9.58718	75-13	9.3498
60-13	9.71487	65-14	9.68456	70-13	9.4537	75-14	9.24017

头衣 5.5							
60°C		65℃		70℃		75℃	
序号	半峰宽	序号	半峰宽	序号	半峰宽	序号	半峰宽
60-14	9.77622	65-15	9.67307	70-14	9.52396	75-15	9.34866
60-15	9.68958	65-16	9.66261	70-15	9.44312	-	-
60-16	9.69766	65-17	9.59978	70-16	9.44779	-	-
60-17	9.6804	65-18	9.5961	-	-	-	-
60-18	9.61728	65-19	9.63077	-	-	-	-
60-19	9.66672	65-20	9.58509	-	-	-	-
60-20	9.73426	-	-	-	-	-	-
60-21	9.7055	-	-	-	-	-	-

3.4.2 不同反应物初始浓度对反应的影响

歩 丰 2 2

将拉曼半峰宽(cm⁻¹)和生成物浓度 C_R (mol/L)的量归一化,得到相对拉曼半峰宽、相对生成物浓度,用于半峰宽实验值与反应速率模拟计算的拟合。

在 polymath 软件求解反应速率时,设置时间 t 的零值就达到反应温度开始进行反应;而实际拉曼实验中,时间 t 的零值代表常温下样品的拉曼半峰宽值,设置 3.0 分钟升温至反应温度,这样就造成在到达所需的反应温度前间甲酚与尿素的络合反应就已经开始进行。因此在做拟合计算时,将拉曼实验值的时间统一减去 3.0 分钟再进行拟合。

从不同配比间甲酚-尿素的拟合情况(图 3.2 至图 3.5)及表 3.4 看,半峰宽 先随时间增加而增大,达到某一最大值而后随时间增加而减小。这与文献中实验 得到的,络合反应有一个最佳时间段——0.5h 的结论相一致,同时也证明了串联 反应机理的存在。不同的间甲酚与尿素初始摩尔比在反应温度一致的情况下,对 反应的k值无明显影响,其中,*k*₁为 0.9,*k*₂₊为 0.02,式(3.2)向逆方向进行的 反应速率较慢,即*k*₂-为 0.000002。

从图 3.5 中我们看到尿素与间甲酚摩尔比为 0.9 的样品得出的拉曼半峰宽与 模拟计算的拟合情况不是很好,数据点比较散乱。分析原因是由于尿素过多,在 反应温度 75℃时无法完全溶解,因此影响了拉曼半峰宽的实验值。



图 3.2 尿素与间甲酚摩尔比 0.3 的拉曼半峰宽与模拟计算拟合图

Fig.3.2 Raman FWHM and simulation results of sample (mole ratio 0.3)



图 3.3 尿素与间甲酚摩尔比 0.5 的拉曼半峰宽与模拟计算拟合图

Fig.3.3 Raman FWHM and simulation results of sample (mole ratio 0.5)



图 3.4 尿素与间甲酚摩尔比 0.7 的拉曼半峰宽与模拟计算拟合图

Fig.3.4 Raman FWHM and simulation results of sample (mole ratio 0.7)





文献中给出的最佳摩尔比分落在两个相反的区域内, 尿素与间甲酚的摩尔比 1.3~1.4:1与1:1.05~1.1^[46-48]。其中1:1.05~1.1 与本次研究的实验区域类似。 而文献报道与本次研究的结果表明, 间甲酚-尿素络合物晶体的摩尔比为2:1, 因此可以得出, 合理的反应条件应该是优化式(3.2)中2:1 络合物的浓度, 抑 制环形3:3 络合物的浓度。

从不同摩尔比的实验与模拟结果可以看出,在尿素与间甲酚摩尔比较低的区域内,反应对2:1络合产物具有较好的动力学选择性。由于式(3.2)为可逆反应,在后继的结晶过程采用较慢的结晶速率,可以使式(3.2)向逆反应方向移动,从而提高2:1络合产物的选择性。而在工业上,可以通过采用加入溶剂的方法,利用尿素在溶剂与间甲酚中溶解度的不同,降低甲酚中尿素的浓度以提高2:1络合产物的选择性。这应该就是甲苯法与乳液法的理论基础。

3.4.3 不同反应温度对反应的影响

从不同温度间甲酚-尿素的拟合情况(图 3.6 至图 3.9)及表 3.5 看,随着反应温度的升高,达到半峰宽最大值的时间随之减少。随反应温度的增加, k₁、k₂也相应增大,符合反应速率随温度升高而增大的自然规律。





Fig.3.6 Raman FWHM and simulation results of sample at 60° C



图 3.7 反应温度 65℃时拉曼半峰宽与模拟计算拟合图

Fig.3.7 Raman FWHM and simulation results of sample at $65\,^\circ\!\!\mathbb{C}$



Fig.3.8 Raman FWHM and simulation results of sample at 70° C



图 3.9 反应温度 75℃时拉曼半峰宽与模拟计算拟合图

Fig.3.9 Raman FWHM and simulation results of sample at 75° C

Table 3.5 Relationship between reaction temperature and k						
尿素与间甲酚的反应温度	\mathbf{k}_1	k_{2+}	k ₂₋			
60°C	0.41	0.012	0.000002			
65 °C	0.5	0.014	0.000002			
70 ℃	0.7	0.016	0.000002			
75 ℃	0.9	0.02	0.000002			
根据阿伦尼乌斯公式计算反应活	化能[68]:					

able3.5 Relationship between reaction temperature and k

表 3.5 反应温度对间甲酚-尿素反应 k 值的影响

$$\ln k = A - \frac{E_a}{RT}$$
(3.3)

根据表 3.5 的数据,以 $\ln k_1$ 对 1/T 作图 (如图 3.10 所示),可得拟合直线 y = -2713x + 7.745, R²= 0.99。根据该拟合线计算求得反应活化能 E_a =22.56kJ/mol。





Fig.3.10 Plot of lnk1 vs. 1/T

计算得到的反应活化能符合络合反应的机理。同时证明提高反应温度,虽然 有利于式(3.1),但较高的温度可以大幅度增加尿素在间甲酚中的溶解度,从 而使液体中尿素的实际浓度增加,有利于式(3.2)向3:3络合物方向进行。由 于在后继的结晶中,析出的晶体为2:1络合物,且结晶过程所需的较低温度降低 了式(3.2)向逆方向进行的速率从而导致了回收率较低,这与文献报道和结晶 实验一致。 综合上述实验、计算结果和参考文献中的给出的反应条件、间甲酚-尿素络合物结构分析,证明了本章提出的间甲酚与尿素反应机理的假设是正确的。

3.5 本章小结

本章先对间甲酚与尿素的反应机理提出了一个基本的假设。根据间甲酚与尿 素反应实时测得体系的拉曼半峰宽变化情况,结合polymath软件对提出的反应机 理进行计算求解的结果,初步确定了间甲酚与尿素的反应为连串反应A+2B→R, 3R≒S+3B。

不同间甲酚和尿素的配比实验结果从动力学方面解释了文献中尿素结晶法 实验中络合反应最佳时间——0.5小时的得来;此外,本章还确定了最佳尿素用 量,应为间甲酚物质的量的0.5倍。

而不同反应温度的一组实验结果计算得到的反应活化能符合络合反应的机 理,也解释了反应温度对产物回收率的影响,与文献报道的结晶结果一致。

第4章 尿素结晶法分离工业间、对甲酚

刮刀式表面结晶器,也称刮刀式热交换器(SSHE)或是套管结晶器,由于 该种结晶器适用于热敏性产品及粘性产品的连续加热、冷却、结晶、塑化等,使 其在食品工艺、化学工艺中有着广泛的应用。例如从氯苯和混合二甲苯中分离对 二甲苯,也可用于生产人造黄油、果汁浓缩液之类的食品。

由于在悬浮结晶过程中,物料降温后产生的晶体容易产生结壁现象,即结晶器内的物料粘附在管壁上,这样便造成了热效率的降低和溶液输送压降的增大,因此需要使用刮壁器这类的设备。而利用刮刀式结晶器中的刮刀连续刮擦换热表面,使得壁面积垢值达到最小,这样就提高了壁面的传热效率,有利于结晶过程的进行^[73,74]。

Frank Qin等人^[75]在进行刮刀式结晶器冷却10万吨糖水的热传递系数和能耗的研究中发现:刮刀式结晶器的效率主要受壁面上冰晶体的结晶途径(冰形成的形态和生长规律)和结晶速率影响。在冷却表面形成的冰(即污垢层)影响着刮刀式结晶器的传热系数;如果将污垢层去除使其与液体混合,将生成高浓度的悬浮晶体,从而使结晶器内部的流型由湍流变为层流。De Goede等人^[76]研究了一个连续刮板式结晶器中分离混合二甲苯的热传递问题,实验结果发现,刮擦转速(分30rpm和60rpm两种情况)在湍流状态下,传热系数和刮刀转速有很大的关系。

本章根据间、对甲酚的熔点相差较大,考虑采用尿素结晶分离法分离间、对 甲酚。先自行计算、设计并定做了刮刀式结晶器和洗涤塔一整套装置,通过结晶 小试和在刮刀式结晶器装置中的结晶实验,对尿素结晶法分离间、对甲酚的实验 条件进行了初步的探索和总结。

4.1 结晶器相关参数的计算

4.1.1 换热面积的计算

进样后的物料主要在内层物料层与外层循环水层的管壁面进行换热,其中 *L*=500mm, *d_n*=50mm。因此换热面积为:

$$S_0 = \pi d_n L \tag{4.1}$$

 $S_0 = 0.07854 \text{m}^2$.

4.1.2 停留时间的计算

表 4.1 间甲酚、对甲酚和尿素的物性表

Table4.1 Physical properties	s of m-cresol, p-cresol	and urea
------------------------------	-------------------------	----------

勾扮	凝固点	熔解热	密度	粘度
石你	(K)	(kJ/mol)	(298.15K, g/cm3)	(298.15K,mPa·s)
间甲酚	284	9.100	1.039	86.70
对甲酚	307	11.800	1.022	97.70
尿素	406	14.790	1.335	

已知条件为:

(1)制冷机的功率: 500w(单位时间内制冷剂能从热流体带走的热量 J/s), 即 W=500J/s=0.5kJ/s;

(2)间甲酚-尿素络合物的摩尔质量: M=93.68g/mol;

(3) 间甲酚-尿素络合物的密度: ρ=1.085g/cm³;

(4)间甲酚-尿素络合物的熔化潜热: ΔH_f=16.743kJ/mol;

因此,最大允许的结晶量为:

$$F_{\text{max}} = W/\Delta H_{\text{f}} \tag{4.2}$$

 $F_{max} = 2578.42 \text{ cm}^3/\text{s} = 9.286 \text{L/h}$

而换热体积为:

$$V = \pi d_n^2 L/4 \tag{4.3}$$

 $V = 3.14 \times 0.050^2 \times 0.50/4 = 0.9817$ L

则物料(假设进料量 F_{feed}=4L)在换热器内的停留时间为:

$$\tau = V/F_{\text{feed}} \tag{4.4}$$

τ=0.2454h=14.724min

4.1.3 晶体生产量的计算

$$m_{C12} = \rho V(1 - C_1 / C_2)$$
 (4.5)

其中, C₁和 C₂分别为预计间甲酚-尿素进出口的浓度: C₁=0.55, C₂=0.65。 *m*_{C12}=0.9817L×1.085kg/L(1-0.55/0.65)=0.1639kg=163.9g

4.1.4 雷诺数的计算

$$R_e = \frac{\omega d_r^2 \rho}{\mu} \tag{4.6}$$

 $R_e = \frac{\omega d_r^2 \rho}{\mu} = 613.2;$ d_r , 刮刀转盘的直径 (49mm)

μ,间甲酚-尿素络合物的粘度 mPas(20℃)

 ω , 刮刀转速, rad/s

4.1.5 对流传热系数的计算

由于刀片刮擦的作用,使得刮刀式结晶器内的热传递不被主体流体在冷却面 的边界层主导,刀片连续不断地滞留层擦拭去除,同时伴随新的液层替代。因此 相变潜热成为了热传递的主要影响。

热传递系数是时间的阶跃函数,跳跃点在晶体开始成核的时候。而热传递阻 力主要集中在循环水套管内侧的层流边界层。如果去掉这个阻力可以得到更高的 总传热系数。

热传递的主要影响因素是体系冷却结晶时所释放的潜热。要计算总传热系数 U,就必须知道有多少间甲酚-尿素晶体生成,从而得到从制冷剂中提取的总热量。 而生成的晶体总量可以从未结晶的溶液中间甲酚浓度的改变量推算出来。

U=ρVΔH_f(1-C1/C2)/S₀τ (T_f-Tc)^[42] (4.7) 其中,T_f为间甲酚与尿素络合物的凝固点,为73℃;T_c为管内物料的温度,第 一次结晶温度实测为47℃。

 $U=1.344\tau \text{ kJ/(m}^2 \cdot \text{K})$

连续操作时,需要测定刮刀式结晶器中的混合物料的温度 T_c。 而对流传热系数则根据 Frank 等人给出的公式计算^[77],见式(4.8):

$$\mathbf{h} = \mathbf{k}_1 \Delta \mathbf{H} + \varphi \left(\frac{\lambda \rho_1 C_p \mathbf{n} \mathbf{F}}{15\pi}\right)^{\frac{1}{2}}$$
(4.8)

h=484.793+595.41=1080.20W/(m²·K)

h, 传热系数, W/(m²·K)

k₁, 晶体生长速率, kg/s·m², 0.0025m/s×1085kg/m³

 φ ,结晶器壁面上未被晶体覆盖的比例,约为1

λ,间甲酚-尿素络合物的热传导系数,0.13046W/m·K

n, 转速, 设为 60rad/s

F, 刮刀的数量

△H, 熔融热, kJ/kg, 16.743kJ/mol

 ρ_1 ,间甲酚-尿素络合物的密度,1085kg/m³

 C_P , 92.09J/K·mol

M,间甲酚-尿素络合物分子量,93.68g/mol

根据式(4.7)和式(4.8)计算得到,刮刀式结晶器中传热允许的最小时间 介于 0.36s~0.44s 之间。

4.2 刮刀结晶装置的设计

本课题自行设计和搭建刮刀式结晶器及洗涤塔。结晶器和洗涤塔的本体均为 玻璃材质,分为内层物料层和外层循环水层。结晶器与洗涤塔的物料层的尺寸均 为500mm*Φ50mm,结构图见图 4.1 所示。在洗涤塔夹套塔节底部衬有聚四氟乙 烯盲板,盲板上按实际实验需求开孔,装置示意图如图 4.2 所示。



图4.1 刮刀式结晶器示意图

Fig.4.1 Schematic diagram of scraped crystallizer



图4.2 盲板示意图

Fig.4.2 Schematic diagram of distributer design

实验所用的刮刀式结晶器内刮刀设计图如下图4.3所示:



图4.3 刮刀设计示意图



刮刀式悬浮结晶器实物图如图 4.4 所示(该图为单独一个结晶器,未连接洗 涤塔):



图4.4 刮刀式结晶器实物图

Fig.4.4 Photo of scrap crystallizer

结晶器与洗涤塔部分细节的实物图展示见图 4.5: 左边的照片为刮刀式结晶器;中间的照片为上端结晶器与下端洗涤塔的连接部位,可通过调节黑色的阀门 来控制流量;右边的照片展示的是洗涤塔下端抽滤部分的细节图。



图4.5 结晶器与洗涤塔细节部分实物图

Fig.4.5 Photo of details of scraped crystallizer and hydraulic washing tower

4.3 实验设备

- (1)低压加热循环槽
 型号: MP-50C
 温控范围: -50~100℃
- 电源电压: 220v/50Hz
- 额定功率: 2000w
- (2) 步进电机
- 型号: SANYO(103H7123-0640)步进电机
- 机身尺寸: 56×56×53.5mm
- 轴长: 20mm
- 轴径: 6.35mm
- 结构: DC2.5A, 1.8DEG, 6 引出线
- (3) 微型隔膜水泵
- 型号: HC-2203
- 电压: 12V
- 电流: 2.1A, 25W

最大压力: 0.6Mpa 平时压力: 0.3-0.5 Mpa 最大流量: 2.6L/min 最大吸程: 2米,最大扬程可达 80 米高。 (4)调温电热套 规格: 2000ml 工作电源: 220V,50HZ 最高使用温度: 380℃ 调温范围: 室温-360℃

4.4 间歇悬浮结晶实验

4.4.1 间歇悬浮实验步骤

间歇悬浮结晶实验在两种结晶器中展开。

(1)锥形瓶作为结晶器:取 80ml 工业间、对甲酚置于 100ml 锥形瓶中,按 一定量的尿素与间甲酚的摩尔比计算后加入尿素。采用外加循环水的方式加热, 在连续磁力搅拌的情况下,升温至设定的反应温度后恒温一定时间。接下来自然 降温至 50℃后,每降温 5℃恒温 2 个小时,在降温过程中密切关注样品的变化, 直至室温后对固液混合物进行抽滤,得到白色固体及微黄色液体。

(2) 在自行设计的刮刀式结晶器中进行间歇悬浮结晶实验。基本步骤与在 锥形瓶中相同,工业混合甲酚用量为 1kg。

4.4.2 间歇悬浮实验结果

间歇悬浮结晶实验分别对反应温度、尿素用量、间甲酚与尿素反应时间、不 同洗涤液、冷却结晶时间长短这五个方面来摸索尿素结晶法分离间、对甲酚的实 验条件。

首先考察反应温度的影响。确定固定的尿素用量(尿素与工业甲酚中间甲酚的摩尔比为 0.5),尿素与间甲酚络合反应时间(1h)以及不使用洗涤液。将实验得到的液体与固体分别进行拉曼光谱扫描,根据对拉曼谱图分析来判断结晶实验的成功与否。由于尿素在间、对甲酚中的溶解度随温度的升高而增加,大约在75℃时,与间甲酚的摩尔比为 0.5 的尿素已经可以完全溶解在三元物系的混合物中,但温度过高(超过 90℃),则尿素将会发生自身缩合反应生成缩二脲或缩三脲,且实验观察样品混合液在冷却过程中就开始变成粉红色(见图 4.6),即说明了有尿素分解或是有反应副产物生成。



图 4.6 反应温度过高时的样品

Fig.4.6 Supercooled sample

其次考察尿素的用量对结晶实验的影响。确定反应温度(80℃),尿素与间 甲酚络合反应时间(1h)以及不使用洗涤液。由前一章中探索尿素与间甲酚反应 机理的结论可知:尿素与间甲酚为摩尔比1:2进行络合反应。当两者摩尔比为 1:2反应时,自然降温至45℃左右时开始有透白色的细小晶粒出现,随着时间 增加与继续程序降温,晶粒变大,且有部分大晶粒沉淀开始沉淀在烧瓶底部。将 两者摩尔比减小至1:4进行结晶实验时发现:程序降温直至室温仍无晶体析出, 故无法进行后续的固液分离。而将两者摩尔比增加至1:1进行结晶实验时发现 在 80℃下无法完全溶解该剂量的尿素,且随着程序降温至 50℃时,三元混合液 已完全浑浊且呈浅粉色;降温至室温时,样品呈粉红色,对抽滤得到的液体进行 拉曼光谱扫描(见图 4.7)发现荧光干扰强,且液体中间甲酚含量与原料工业甲 酚中的相差无几,即结晶实验不成功。



图 4.7 尿素、间甲酚摩尔比 1:1 反应后抽滤所得液体的拉曼光谱图

Fig.4.7 Raman spectrum of liquid product (mole ratio 1:1)

而后考察间甲酚与尿素反应时间的影响。确定固定的反应温度(80℃),尿 素用量(尿素与工业甲酚中间甲酚的摩尔比为0.5)以及不使用洗涤液。反应时 间分30分钟、45分钟及60分钟进行结晶实验。实验发现改变反应时间会对抽滤后 得到的固体样品的质量有影响,随着反应时间的增加,能得到的固体样的总质量 有所增加,但这个变化比较小。因此判断当反应进行到30分钟时,尿素与间甲酚 的络合反应可基本达到平衡。根据前一章尿素与间甲酚的反应机理研究,我们认 为尿素与间甲酚的络合反应是可逆反应,且生成的络合物在反应温度下的稳定性 并不高。因此过长的反应时间可能造成产物分解或未反应的尿素分子发生缩合反 应的可能性增大这类的问题。

再考察不同洗涤液对结晶实验的影响。确定反应温度(80℃),尿素用量(尿 素与工业甲酚中间甲酚的摩尔比为0.5)和尿素与间甲酚络合反应时间(lh)。 由于结晶实验后得到的固液混合物中固体含量较多,使得整体粘度较大,对抽滤 分离固体和液体造成了一定的影响,因此尝试使用无水乙醇(拉曼扫描谱图见图 4.8)和正庚烷(拉曼扫描谱图见图4.9)对样品进行洗涤,同时进行不使用任何 洗涤液直接抽滤的对比实验(拉曼扫描谱图见图4.10)。结果发现:使用无水乙 醇洗涤后发现固体样中的间甲酚被洗去,使得所得的固体样以尿素为主,未达到 实验的目的;而使用正庚烷洗涤后发现对甲酚被去除得比较彻底,但同时造成部 分的间甲酚也被洗涤去除了,且过程中可能造成正庚烷残留在固体样品中,此外 发现拉曼图谱中荧光干扰较强;不使用任何洗涤液直接抽滤后也能得到理想的间 甲酚-尿素络合物的固体样且拉曼谱图中荧光干扰较小,但样品中仍含有少量的 对甲酚。



Fig.4.8 Raman spectrum of solid product after washing by absolute ethyl alcohol



Fig.4.9 Raman spectrum of solid product after washing by n-heptane



Fig.4.10 Raman spectrum of solid product without washing

总结以上实验结果,得到相对较优化的实验条件:反应温度80℃,尿素与工 业甲酚中间甲酚的摩尔比为0.5,间甲酚与尿素反应时间30分钟,不使用洗涤液 而直接通过抽滤分离。

最后单独考察冷却结晶时间长短对实验的影响。使用前文摸索出的优化实验 条件,冷却结晶时间分为8小时、16小时、24小时进行了实验。结果显示(如图 4.11~4.13所示),更长的冷却结晶时间可以有效提高固液分离后液体中对甲酚的 含量。计算得冷却结晶8小时后所得液体样中对甲酚占间、对混合甲酚总质量的 38.6%(峰高拟合);冷却结晶16小时后所得液体样中对甲酚占间、对混合甲酚 总质量的42.2%(峰高拟合);冷却结晶24小时后所得液体样中对甲酚占间、对 混合甲酚总质量的57.9%(峰高拟合)。



图4.11 冷却结晶8小时后固液分离得液体的拉曼光谱拟合图

Fig.4.11 Raman spectrum of liquid product with 8 hour-cooling crystallization



图4.12 冷却结晶16小时后固液分离得液体的拉曼光谱拟合图

Fig.4.12 Raman spectrum of liquid product with 16 hour-cooling crystallization



图4.13 冷却结晶24小时后固液分离得液体的拉曼光谱拟合图

Fig.4.13 Raman spectrum of liquid product with 24 hour-cooling crystallization

4.5 连续悬浮结晶实验

4.5.1 连续悬浮结晶实验步骤

在刮刀式结晶装置中进行间甲酚-尿素连续悬浮结晶实验,具体操作步骤为:

(1) 配置 1200g 左右的工业间、对混合甲酚置于 2000ml 的三颈烧瓶中,其 中尿素与工业混合甲酚中间甲酚的摩尔比为 0.5;

(2) 用调温电热套控制将样品加热至 80℃,并恒温 30 分钟;

(3)待三颈烧瓶中的混合样品降温至 65℃左右时,用隔膜水泵将其抽入刮刀式结晶器内,通过外层循环水控制程序降温,开始进行悬浮结晶;

(4)降温至室温后打开结晶器和洗涤塔的连接阀门,让结晶器中的晶体悬 浮液进入洗涤塔内;并且打开洗涤塔下方任何出口后,把

(5)开启导流泵,开启洗涤塔内的刮刀。将一部分滤液打回上方的刮刀式 结晶器,另一部分打回洗涤塔中;

(6)待洗涤塔中间甲酚-尿素晶体床层形成后,重复步骤(1)~(5),进 行连续悬浮结晶实验;

(7)最后进行固液分离操作,对固体样和液体样分别进行拉曼光谱分析。 连续结晶工艺流程图如图 4.14 所示:



图4.14 连续结晶工艺流程图

Fig4.14 Process flow diagram of continuous crystallization

4.5.2 连续悬浮结晶实验结果

实验结果显示,采用结晶实验小试摸索出的结晶实验条件在自行设计的结晶 分离装置中可较好地分离间、对甲酚。结晶过程中的实物图如图 4.15 所示,不 难发现,结晶器上半部分中的刮刀装置清晰可见,而下半部分已无法看清,也就 是说在悬浮结晶过程中,随着晶粒的生长,较大的晶粒慢慢沉降,且随着结晶时 间的增加,晶体的量也在逐渐增加。



图4.15 结晶过程实物图

对结晶分离实验得到的固体样品和液体样品进行拉曼光谱扫描,通过拟合计算(如图 4.16 所示)得到固体样中间甲酚占间、对甲酚的质量含量为 X=94.2% (峰高拟合); 如图 4.17 所示,得到液体样品中间甲酚占间、对甲酚的质量含量为 X=32.3% (峰高拟合),即对甲酚的质量含量为 67.7%,相较于原料工业甲酚中的对甲酚含量提高了近一倍。

Fig4.15 Crystallization processes



Fig.4.17 Raman spectrum of liquid product's curve-fitting

综合以上间歇及连续悬浮结晶的实验结果,表明了本课题设计的新型尿素结晶法分离间、对甲酚是行之有效的。所有进行的结晶实验均侧重于探索新型尿素结晶法是否切实有效,因此对产品收率及纯度做进一步的研究。

4.6 本章小结

自行设计并成功搭建了刮刀式悬浮结晶装置。在拉曼实时在线监测分析得到 的间甲酚-尿素反应机理的指导下进行了一系列工业间、对混合甲酚与尿素的间 歇悬浮结晶实验,摸索出最佳结晶条件;再进行连续悬浮结晶实验,有效分离了 间、对甲酚。间歇及连续悬浮结晶的实验结果表明了本课题设计的新型尿素结晶 法分离间、对甲酚是有效的。结晶实验的成功为工业化生产打下了基础。

第5章 结果与展望

5.1 结论

本课题的研究主要从三个方面展开:寻找一种方便快捷的定性、定量分析甲 酚异构体的方法,对尿素与间甲酚可能存在的反应机理继续初步探索,自行设计 搭建刮刀式结晶器及洗涤塔并进行结晶实验。

在寻找分析方法这方面,在尝试使用了紫外分光光度法和气相色谱法不成功的情况下,利用拉曼光谱法结合 DFT 指认,选取 732 cm⁻¹的信号峰作为间甲酚的特征峰, 841 cm⁻¹处的信号峰作为对甲酚的特征峰,认为 732、841cm⁻¹频率处的信号峰分别为间甲酚、对甲酚的对称环伸缩基频与非平面环振动倍频之间的费米共振。选取尿素在 3200-3500cm⁻¹处的三峰为尿素的特征峰。从而达到了定性分析了间、对甲酚异构体和尿素。而后根据峰高拟合和峰面积拟合建立了间甲酚、对甲酚质量比(即两者分子数比)与其拉曼实验的强度比的工作曲线,得到相应的拉曼截面比,可计算混合甲酚中中间、对甲酚的质量。更有意义的是,在该过程的实验中,确定了采用实时拉曼在线法的可行性,对探索间甲酚与尿素反应机理有着重要的指导意义。

而后通过拉曼实时在线实验观察到的特征峰峰形变化提出一个初步假设:间 甲酚与尿素反应为连串反应: A+2B→R, 3R≒S+3B(A为尿素, B为间甲酚, R 为间甲酚-尿素 2:1 络合物, S 为间甲酚-尿素 3:3 络合物)。利用 Polymath 软 件对反应动力学方程进行求解计算。结合拉曼实验值与软件计算结果, 不同间甲 酚和尿素浓度配比的研究确定了较好的尿素添加量的区间, 并发现应在后继的结 晶过程采用较慢的结晶速率,可以使式(3.2)向逆反应方向移动, 从而提高间 甲酚与尿素 2:1 络合产物的选择性。对于不同反应温度的研究, 计算得到的反 应活化能符合络合反应的机理; 同时证明了提高反应温度, 虽然有利于式(3.1), 但较高的温度会导致间甲酚与尿素 2:1 络合产物的收率,与文献提供的实验结 果一致。这部分实验的意义在于解释了尿素结晶法分离间、对甲酚中遇到的许多 实际问题,如反应时间的选择和尿素的添加量等等。

结晶分离间、对甲酚的研究分两个方面开展。一方面是在简易装置中进行间 歇悬浮结晶分离实验,通过对反应温度、尿素用量、间甲酚与尿素反应时间、不 同洗涤液以及冷却结晶时间五个条件的研究实验,摸索出尿素结晶法分离间、对 甲酚的最佳实验条件;另一方面自行设计搭建了刮刀式悬浮结晶器和液压洗涤塔, 连续结晶分离工业混合甲酚实验得到了理想的间、对甲酚分离结果,为新型尿素

结晶法分离间、对甲酚的工业化打下了基础。需要特别指出的是,该法已被安徽时联特种溶剂股份有限公司投资进行半工业化生产。

本文的意义不仅在于将科成果研直接应用于实际工业生产,更在于为工业上 分离同分异构体提供了一种新的思路,即将物理分离法和化学分离法的优点结合 起来,并通过对反应机理这类最基本问题的研究来指导工艺,解释了实验操作中 遇到的细节问题。

5.2 进一步工作的方向

在本论文的实验中发现,由于实验条件和计算软件所限,不可避免地出现数 据处理不够细致、结晶分离得到的样品并未达到高纯要求等问题。在后续的研究 中可将实验数据细化,相信可以得到更准确的拟合情况;另外精确控制实验的参 数条件,延长冷却结晶时间,辅以硬件设备上的支持,可以得到更好的间、对甲 酚分离效果,即得到高纯度的间、对甲酚产物。

此外,可对间甲酚、尿素、对甲酚三元体系的热力学相图展开研究,利用 Thermo-calc 软件对热力学实验得到的实验数据结合文献中的数据进行拟合计 算,根据得到的模型参数求得体系的相平衡曲线方程。更进一步地,基于三元体 系的相图和提纯模型,探索液压式洗涤塔的最佳工艺条件并研究洗涤塔内的传热 与传质规律,对新型尿素结晶法分离间、对甲酚的工业化提供更多的帮助。

致谢

衷心感谢钱君律老师在我研究生学习期间各方面给予我的鼓励和支持。感谢 黄民老师在课题的选题立项、研究思路和方法上面,给予了细心的指导,尤其是 他发现问题的敏锐洞察力、分析问题的系统思维、解决问题的清晰思路,使我受 益匪浅。不仅如此,黄老师还为我的实验配备了良好的软硬件条件,给我提供了 一个独立思考,独立解决问题的广阔空间,使我最终能在他的协助下完成了一个 在国内属于比较先进的课题研究。两位老师学风严谨,且对我在的学习和生活碰 到的困难都极为关心,在完成必须的课题研究外,还让我学会了不少为人处事的 道理,这将对我今后的生活和工作有极大的帮助。值此论文完成之际,谨向两位 导师致以我最诚挚的敬意。

在我整个课题研究及论文写作期间,化工楼实验室的徐宁老师、中心实验室 的杨慧慈老师、肖寒霜老师给我的实验提出了许多宝贵的指导意见,并予以热情 鼓励。同时感谢颜萍、刘满华、崔贤羡、陈瑜、赵婧等同学对我的学业和生活上 的鼎力帮忙,让我能够全身心地投入科研学习,成为我克服困难的最坚强后盾。 此外,还要感谢我的父母,他们是我最安全的港湾,他们在我失意时一次次地鼓 励我,让我在人生的道路上即使再苦再累也能一直坚定地走下去。在此向他们表 示最衷心的感谢,祝愿他们在各自的科研及工作领域取得佳绩。

2012年3月

参考文献

- [1] 王延吉,赵新强. 化工产品手册: 有机化工原料. 北京: 化学工业出版社, 2004
- [2] K. Sreekumar, S. Sugunan. Ferrospinels Based on Co and Ni Prepared via a Low Temperature Route as Efficient Catalysts for the Selective Synthesis of o-Cresol and 2,6-Xylenol from Phenol and Methanol. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2002, 185: 259~268
- [3] 杨世康.环氧甲酚酚醛树脂的研制. 江苏化工, 1988. 23~26
- [4] 刘智凌. 邻甲酚和 2,6-二甲酚的生产. 化工科技市场, 1999, 10: 10~14
- [5] 于庆勇, 丑晓玉, 徐春辉等. 邻甲酚的合成与应用. 辽宁化工, 2008, 37(2): 113~117
- [6] 赵美法. 2,3,6-三甲基苯酚生产与应用. 精细化学原料及中间体, 2004, 10: 17~20
- [7] 吕咏梅. 甲酚生产现状与发展趋势. 四川化工, 2003, 6(6): 32~38
- [8] 陈青,魏伯荣,包德军.防老剂 BHT 标准物质的研制.计量技术,2008,8:23~25
- [9] 刘杰,刘岗. 抗氧剂 BHT 结晶工艺研究. 甘肃化工, 2005, 1: 34~36
- [10] M. S. Livtinenko. Coking Chemical (in Russian). Tekhnika, Kiev, 1974
- [11] S. W. Englund, R. S. Aries, D. Othmer. Synthesis of Cresol: Sulfonation of Toluene. Industrial & Engineering Chemistry, 1953, 45(1):189~193
- [12] J. M. Cram, D. J. Cram. The Essence of Organic Chemistry. London: Addison-Wesley Pub. Co., 1978
- [13] 唐师法. 间甲酚的制备工艺. CN 03112639.1, 2004
- [14] G. D. KharlamPovich, Y. V. Churkin. Phenols (in Russian). Khimiya, Moscow, 1974
- [15] Tachibana, Yakudo. Separation of Pare-Cresol. JP 1287049,1989-11-17
- [16] J. Martini. Separation of Meta and Para-Cresol. US 3725485,1973-04-03
- [17] 邓国才, 崔春需, 马之福等人. 对甲酚与间甲酚的分离. 天津化工, 1995(4): 12~15
- [18] 吴鸿宾,吴兆瑞,韩成树.一种间对混合甲酚的分离方法. CN 101863742 A, 2010
- [19] 徐述华. 有机化学(上). 山东: 中国石油大学出版社, 2000
- [20] G. A. Markus, A. N. Antonova, S. M. Grigoriev, et al. A Method for the Separation of m- and p-Cresol.Otkrytiya.Izobreteniya,1970,31:29~30
- [21] C. A. Walker. Separation of m- and p-Cresols by Liquid-Liquid Extraction. Industrial & Engineering Chemistry, 1950,42:1226~1229
- [22] M. Grigoriev, V. A. Kostyuk, G. S. Mikhailova, et al. A Method for the Extractive Separation of a Mixture Containing m- and p-Cresols. Otkrytiya. Izobreteniya, 1967, 8: 24~25
- [23] C. M. Brewer, G. L. A. Ruehle. Limitations of Phenol Coefficients of Coal-Tar Disinfectants. Industrial & Engineering Chemistry, 1931, 23(2):150~152
- [24] A. Tasaka, H. Hosaka, I. Dohgane. Method for Separation of m- or p-Cresol. US 4032581, 1977-06-28
- [25] D. L. Mckay, F. M. Brinkmeyer. Separation by Crystallization. US 3406527 A, 1968-10-22
- [26] D. W. Meyer. Using Crystallization for Organic Separations. Chemical Processing. 1990, 53(1): 50~60
- [27] 王静康. 化学工程手册: 第10篇结晶. 北京: 化学工业出版社, 1996
- [28] M. Matsuoka, T Fukuda. Purification of Organic Solid Solutions by Melt Crystallization:

Comparison between Layer and Suspension Crystallization. Journal of Crystal Growth, 1996, 166: 1035~1039

- [29] 孙少文,杨光军等. 熔融结晶工艺开发. 化学工程, 2008, 36 (12): 18~24
- [30] 王静康. 工业结晶技术前沿. 现代化工, 1996 (10): 19~23
- [31] K. J. Kim, A. Mersmann. Melt Crystallization with Direct Contact Cooling Techniques. Chemical Engineering, 1997, 75:176~183
- [32] N. P. Wynn. Separate Organics by Melt Crystallization. Chemical Engineering Progress, 1992, 88(3):52~60
- [33] 刘海岛, 尹秋响. 熔融结晶及其耦合技术研究的进展. 化学工业与工程, 2004, 21 (5): 367~371
- [34] M. Matsuoka, M. Ohishi, S. Kasama. Purification of p-Dichlorobenzene and m-Chloronitrobenzene Crystalline Particles by Sweating. Chemical Engineering. 1986, 19(3): 181~185
- [35] L. van Oord-Knol, O. S. L. Bruinsma, P.J.Jansens. Dynamic Behavior of Hydraulic Wash Columns, AIChE Journal, 2004, 48(8):1665~1678
- [36] G. Wellinghoff, K. Wintermantel. Melt Crystallization: Theoretical Premises and Technical Limitations. International Chemical Engineering, 1994, 34(1):17~26
- [37] 杨卫胜, 孔德金, 谢在库. 甲苯选择性歧化与传统歧化组合工艺研究. 石油化工, 2003, 32 (9): 788~791
- [48] 王琰,黄民,孔德金等. 混合二甲苯结晶分离的新工艺. 石油化工. 2006, 35 (11): 1052~1055
- [39] 吴俊,黄民,郭思斯等.双进料混合二甲苯连续悬浮结晶工艺的优化.高校化学工程学报,2010,24(4):705~708
- [40] 罗婕, 正十二醇连续悬浮结晶工艺的研究: [硕士学位论文]. 上海: 同济大学, 2010
- [41] 蒋胤. 结晶法分离间、对甲酚. 煤化工, 1995, 1: 58~60
- [42] 马利群, 许长春, 庞金铭等. 粗对甲酚制备高纯对甲酚的工艺. CN 1130618A, 1996-9-11
- [43] 马利群,许长春,张绍军等.对甲酚提纯新工艺的研究.石油化工, 1997,26(2): 117~119
- [44] C. J. Santhanam. Separation of m-Cresol from Cresol Mixtures. GB 1191631,1970-05-13
- [45] H. Hosaka, K. Ebara, H. Suda, et al. Method for Producing Pure m-Cresol. US 3855195, 1974-12-17
- [46] 尚四华,朱青青,阮毅等人.尿素与间甲酚共晶法分离间 / 对甲酚.化学研究与应用, 2003, 15(6): 871~872
- [47] 张超群. 煤焦油中酚类组分的提取与分离: [硕士论文]. 山东: 中国石油大学(华东), 2009
- [48] 周银娥,陈爱刚.尿素法分离间、对甲酚工艺的优化. 江苏化工, 1997(25): 50~51
- [49] 程亚平,李知良. 酚类产品组成的气相色谱测定方法. 燃料与化工,2010,41(5): 44~47
- [50] 张月琴, 史雪岩, 傅若农等. 毛细管气相色谱法分析苯酚和甲酚位置异构体. 北京理工 大学学报, 2000, 20 (3): 380~384
- [51] 吕海涛,孙家隆,张栓红.柱前衍生高效液相色谱法分离分析甲酚异构体.理化检验-化学分册,2010,46(4):383~385

- [52] 张婕, 彭黔荣, 杨敏等. 偏最小二乘-带荧光检测器的高效液相色谱法测定间-甲酚和对 -甲酚异构体及其他酚的研究. 河北化工, 2008, 31 (5): 13~15
- [53] 乐清华,涂晋林,李葓. 双波长紫外分光光度法测定混合甲酚中对甲酚和间甲酚的含量. 分析化学,1992,20(2):190~192
- [54] 李蕾,刘小明,李勋等. 偏最小二乘紫外分光光度法同时测定邻、间、对甲酚. 赣南师 范学院学报,1994,1: 73~76
- [55] 王培铭,许乾慰. 材料研究方法. 北京:科学出版社, 2007
- [56] 朱自莹, 顾仁敖, 陆天虹等. 拉曼光谱在化学中的应用. 沈阳: 东北大学出版社, 1998
- [57] K. Venkateswarlu, M. G. Krishna Pillai and K. Ramaswamy. Intensity Studies in Raman Effect-Positional Isomerism. Proceedings of the Indian Academy of Sciences, 1960, 53 (4): 195~201
- [58] M. Huang. Study of TMGa-NH3-N2 system using in situ Raman spectroscopy: [dissertation]. Gainesville: University of Florida, 2003
- [59] L. M. Jeanne. 分子光谱(Molecular Spectroscopy)影印版. 北京:科学出版社, 2003
- [60] 林梦海. 量子化学计算方法与应用. 北京: 科学出版社, 2009
- [61] 徐光宪,黎乐民,王德民.量子化学-基本原理与从头计算.北京:科学出版社,2008
- [62] R. G. Parr, W. Yang. Density-Functional Theory of Atoms and Molecular. Oxford: Oxford University Press, 1989
- [63] W. Kohn, L. J. Sham. Self-consistent Equations including Exchange and Correlation Effects. Physical Review A, 1965, 140: 1133~1140
- [64] J. B. Foresman, E. Frisch. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods. Pittsburgh: Gaussian Inc, 1993
- [65] A. D. Becke. Density Functional Exchange-energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior. Physical Review A, 1988, 38:3098~3104
- [66] B. Miller(著),吴范宏(译),荣国斌(校).高等有机化学-反应和机理.上海:华 东理工大学出版社,2005
- [67] 魏荣宝,阮伟祥.高等有机化学-结构和机理.北京:国防工业出版社,2009
- [68] O. Levenspiel. Chemical Reaction Engineering, Third Edition (化学反应工程第三版).北京:化学工业出版社,2002
- [69] Q. J. Mao, L. J. Bian, M. Huang. Study of the Visible Light Curing of Vinyl Ester Resins using in situRaman Spectroscopy. Journal of Polymer Research, 2011, 18(6): 1751~1756
- [70] 王丽媛. 单壁碳纳米管的催化裂解法制备及其变温拉曼光谱研究: [硕士论文]. 北京: 首都师范大学, 2009
- [71] 王卫东, 沈金虎, 王俊玲, 秦广雍. 紫外辐射对亚油酸氧化反应影响的拉曼光谱分析. 光 谱学与光谱分析, 2010,30(11): 2989~2992
- [72] M. B. Cutlip, M. Shacham. Problem Solving in Chemical and Biochemical Engineering with Polymath, Excel and Matlab. New York: Pearson Education, 2007
- [73] Chistie John Geankoplis (著),李伟(译),刘霞(译).传递过程与分离过程原理(包括单元操作)(上册).上海:华东理工大学出版社,2007.11
- [74] Daniel B. Patience, James B. Rawlings, Hazim A. Mohameed. Crystallization Of Para-Xylene In Scraped-Surface Crystallizers, AIChE Journal, 2001, 47(11): 2441~2451
- [75] G. F. Qin, X. D. Chen. Heat Transfer and Power Consumption in a Scraped-Surface Heat

Exchanger while Freezing Aqueous Solutions. Separation and Purification Technology, 2006, 48: 150~158

- [76] R. De Goede, E.J. De Jong. Heat Transfer Properties of a Scraped-Surface Heat Exchanger in the Turbulent Flow Region. Chemical Engineering Science, 1993, 48(8):1393~1404
- [77] G. F. Frank Qin, X. D. Chen, K. Free. Freezing on Subcooled Surfaces, Phenomena, Modeling and Applications. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2009, 52(5-6): 1245~1253

附录 A 定量分析间、对甲酚拉曼谱图拟合




































62

个人简历、在读期间发表的学术论文与研究成果

个人简历:

余慧莺,女,1986年3月生。 2004年9月-2008年7月 上海应用技术学院 材料科学与工程专业 工学学士学位。 2009年9月-2012年3月 同济大学 应用化学专业 硕士研究生。

已发表论文:

[1] Huiying Yu, Ping Yan. Determination of m-Cresol and p-Cresol in Industrial Cresols by Raman Spectrometer. Advanced Materials Research, 2012, Vol.468-471: 1104~1109