



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101229451 B

(45) 授权公告日 2013. 02. 13

(21) 申请号 200710181632. 2

US 5143554 A, 1992. 09. 01,

(22) 申请日 2000. 12. 13

US 3801370 A, 1974. 04. 02,

US 3801370 A, 1974. 04. 02,

(30) 优先权数据

19961143. 2 1999. 12. 17 DE

审查员 王卫刚

(62) 分案原申请数据

00818550. 6 2000. 12. 13

(73) 专利权人 提克纳有限公司

地址 德国凯尔斯特巴赫

(72) 发明人 M·豪伯斯 R·瓦格纳

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 刘明海

(51) Int. Cl.

B01D 12/00 (2006. 01)

B01D 9/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 4489571 A, 1984. 12. 25,

US 4696114 A, 1987. 09. 29,

US 5712412 A, 1998. 01. 27,

US 4162215 A, 1979. 07. 24,

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 3 页

(54) 发明名称

从液相分离固体的方法

(57) 摘要

本发明涉及从第一液相分离固体的方法和装置, 其中, 第一液相中的固体与第二液相接触, 固体转移至第二液相。在洗涤过程中逆流洗涤固体, 洗涤过程中至少发生部分置换洗涤。

1. 一种通过在重力作用下的沉降从高沸点溶剂和在聚合物制备过程中形成的副产物分离在所述溶剂中制备的悬浮的具有主要组分聚亚芳基硫醚的聚合物的方法,该方法使用一种包括至少一个固体 / 液体入口 (1),至少一个固体 / 液体出口 (4),至少一个液体入口 (3),和至少一个液体出口 (2) 的装置,其中,悬浮在包括高沸点溶剂和副产物的第一液相中的聚合物用第二液相逆流洗涤,和包括高沸点溶剂和副产物的第一液相至少部分地被第二液相置换,和该装置进一步包括一个有中心搅拌轴的直管,且该搅拌轴至少在一个高度上有一个横臂搅拌器。

2. 根据权利要求 1 的方法,其中,所述装置包括一个中心搅拌轴 (G)、一个顶部 (KT)、一个底部 (BT)、和一个直管 (F)。

3. 根据权利要求 2 的方法,其中,中心搅拌轴 (G) 有在多个高度上相互叠放的横臂搅拌器。

4. 根据权利要求 1 的方法,其中,第一液相含有有机溶剂作为主要组分,第二液相含有水作为主要组分。

5. 根据权利要求 1 的方法,其中,通过固体 / 液体出口排放的固体 / 液体混合物中的基于第二液相计的第一液相的比例低于 50wt %。

6. 根据权利要求 1 的方法,其中,通过液体出口排放的液体中的基于第一液相计的第二液相的比例低于 80wt %。

7. 根据权利要求 1 的方法,其中,多个装置串联或并联。

8. 根据权利要求 1 的方法,其中,第一液相和第二液相是可混溶的。

9. 根据权利要求 1 的方法,其中,聚合物的密度与第一液相和第二液相的密度不同。

10. 根据权利要求 1 的方法,其中,悬浮的聚合物的至少部分置换洗涤在洗涤过程中进行。

11. 根据权利要求 1 的方法,其中,聚合物的主要组分是聚亚苯基硫醚。

12. 根据权利要求 11 的方法,其中第一液相中的高沸点溶剂是 N- 甲基吡咯烷酮。

13. 根据权利要求 11 的方法,其中,第一液相中的副产物包括氯化钠,和所述第一液相还包括水。

14. 根据权利要求 12 或 13 的方法,其中,在所述固体 / 液体出口 (4) 取出的含水液相中的 N- 甲基吡咯烷酮的含量低于 1wt %。

15. 根据权利要求 14 的方法,其中,在所述固体 / 液体出口 (4) 取出的含水液相中的 N- 甲基吡咯烷酮的含量低于 0.5wt %。

16. 根据权利要求 13 的方法,其中,待分离的主要副产物是氯化钠。

17. 根据权利要求 4 的方法,其中,第二液相中的洗涤液体是水。

从液相分离固体的方法

[0001] 本申请为于 2002 年 7 月 22 日向中国国家知识产权局专利局提交的中国专利申请 00818550.6 的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及从液相分离固体的方法和装置。

背景技术

[0003] 从液相分离固体是工业上经常进行的一项任务。其中的一个例子是从碱性母液中分离氢氧化铝晶体。在分离时,重要的是使固体尽可能完全与液相分开,同时又不会得到大量稀释的洗涤液。

[0004] 当要求液相与固体彻底完全分离 ($> 99\%$) 时,将出现特殊的分离问题。液相中通常含有必须分离的非挥发性组分。在这种情况下,干燥固体不能解决分离问题。相反,固体需要洗涤,又不会得到稀释的洗涤液。这种情况出现在在高沸点溶剂中制备某些高性能聚合物中。本发明的方法特别涉及在高沸点溶剂中制备的聚合物,在这一过程中还形成盐或在后面需要中和的酸或碱。这些方法的例子是用二胺和二酰氯制备聚芳酰胺,用二酚或二苯氧化物和光气制备聚碳酸酯,用二苯氧化物和二卤代芳香烃制备聚砜、聚醚砜或聚醚酮,或用二芳基二氯代硅烷和二苯氧化物制备聚亚芳基硅氧烷。具体来说,术语“高性能聚合物”包括聚亚芳基硫化物。

[0005] 在制备聚(对亚苯基)硫醚(PPS)时,该聚合物必须与高沸点的 N-甲基吡咯烷酮(NMP)及不溶解的和溶解的副产品分开。聚合物中残留溶剂(NMP)部分应当低于 100ppm。生成的含 NMP 的稀释洗涤液在蒸馏时需要很高的费用,因此,必须避免。

[0006] 根据现有技术,可以通过过滤、然后洗涤滤饼的方法进行分离。但是,必须使用大量洗涤液体用于使液相和固体彻底完全分离,这必将需要大量加工处理费用。

[0007] 根据需要在升高的温度下从固体/液体混合物中蒸发溶剂也是公知技术。在使用高沸点溶剂如 NMP 的情况下,这耗时且成本高。另外,非挥发性杂质还保留在 PPS 固体中,必须在下一个工艺步骤中脱除。

[0008] 从经济角度考虑,在连续操作的分离装置中进行上述分离任务仍然引人关注。

发明内容

[0009] 本发明的目的是提供一种从固体/液体混合物中分离固体的方法和装置,液相与固体几乎完全分离,同时又不会得到大量稀释的洗涤液。

[0010] 本发明的目的是通过下述方法实现的:第一液相中的固体与第二液相逆流接触,固体转移至第二液相。

[0011] 进行本发明的方法时,在一个装置中使第一液相中的固体与第二液相逆流接触,该装置有至少一个固体/液体入口(1),至少一个固体/液体出口(4),至少一个液体入口(3)和至少一个液体出口(2)(参看图 1 和图 3)。

[0012] 第一液相中的固体加入固体 / 液体入口 (1)。第二液相加入液体入口 (3)。固体几乎完全通过固体 / 液体出口 (4) 排到第二液相中。第一液相尽可能完全彻底地通过液体出口 (2) 排出。

[0013] 在本发明的方法中,只有少量的第一液相和固体一起通过固体 / 液体出口 (4) 排到第二液相中。基于固体 / 液体出口 (4) 的第二液相计的第一液相的比例低于 50wt%,优选低于 10wt%,特别优选低于 1wt%。

[0014] 在本发明的方法中,第一液相没有被第二液相大量稀释。基于液体出口 (2) 中的第一液相计的第二液相的比例低于 80wt%,优选低于 50wt%,特别优选低于 30wt%。

[0015] 在本发明的方法中,一般来说,只有少量固体被带入通过液体出口 (2)。这一部分固体占通过固体 / 液体入口 (1) 加入的固体的比例优选低于 30wt%,特别优选低于 10wt%。

[0016] 在本发明的方法中,固体通过该装置时由于重力作用而沉降。在本发明的一个优选实施方案中,固体 / 液体混合物中的固体在该装置中至少沉降一次,用第二液相逆流洗涤沉降的固体。

[0017] 在本发明的方法中,第一液相优选是有机溶剂,第二液相优选是水。使用的有机溶剂是如偶极性非质子传递溶剂,优选 NMP。

[0018] 在本发明的方法中,第一液相和第二液相优选是可混溶的。

[0019] 固体可由一种或多种组分组成。固体的主要组分优选是聚合物如聚亚芳基硫醚,特别优选 PPS。

[0020] 如果其组分在第一液相和第二液相中的溶解度不同,则本发明的方法还可以分离固体混合物。优选的是固体的主要组分在第一液相和第二液相中都不溶解。待分离的固体或第一液相的次要组分优选在第二液相中有良好的溶解性。

[0021] 在一个特别优选的实施方案中,待分离和纯化的聚合物如 PPS 在本发明的工艺条件下在第一液相和第二液相中都不溶解,而待除去的杂质如盐和高沸点溶剂能够溶解在第二液相中。

[0022] 本发明方法的一个特别大的优点是即使在高温和超大气压的条件下也能连续分离固体。

[0023] 在本发明的方法中,固体密度与第一液相和第二液相的密度不同。

[0024] 为了达到本发明的目的,本发明的方法使用的装置包括至少一个顶部、至少一个底部和至少一个有 n 个沉降盘的中部。

[0025] 本发明第一个优选的实施方案是一种使用一种装置的方法,该装置至少有一个沉降盘 (ST),该沉降盘包括至少一个带沉降出口的沉降漏斗、至少一个流动区和至少一个沉清液出口。

[0026] 固体沉降在每一个沉降盘的沉降漏斗中,在流动区内洗涤。将此操作按顺序重复 n 级。沉降盘有一个漏斗状结构,终止于底部出口,该出口表示固体 / 液体出口。顶部有一个固体 / 液体混合物的入口,该入口使固体 / 液体混合物到达最上面的沉降盘。顶部还有一个出口,用于排放来自最上面沉降盘的沉清液。

[0027] 本发明方法使用的装置可以将固体从混合物中分离,使得能够通过增加沉降盘数目来降低夹带固体的第一液相比例。

[0028] 沉降盘上下叠放。沉降盘的沉清液出口与下一个更高的沉降盘的流动区连接。沉降盘的沉清液包含第一液相和第二液相的混合物。在按精心设计的几何形状排列的流动区内,沉清液流经沉降固体,对固体至少进行部分置换洗涤。通过这种方法,一个沉降盘的沉清液用作其上面沉降盘的洗涤液。新洗涤液以纯第二液相的形式通过液体入口 (3) 加入最下面的沉降盘的流动区。固体从上向下流经本发明方法使用的装置时,洗涤液从底部向上流动。这种逆流原理能够非常有效地将第一液相与固体分离。

[0029] 对流动区进行几何排列,使固体不会以正对着每一个沉降盘中迎流的洗涤液沉降。固体流到下一个沉降盘的通道不会被逆流流经该装置的洗涤液阻塞,因为洗涤液是通过单独的沉清液出口输送到下一个更高的沉降盘的流动区的。用这种方法可以得到没有受到大的阻碍的沉降,因此,沉降速度慢的固体也能够被分离。

[0030] 使用本发明方法的装置的分离效果主要是沉降盘的数目有关。分离效果通过沉降盘数目与相应的分离任务相适应。分离效果随沉降盘的数目而提高。

[0031] 本发明的一个优选实施方案是该装置有 n 个沉降盘,其中, n 是 2-1000 的整数。

[0032] 本发明特别优选的一个实施方案是该装置有 n 个沉降盘,其中, n 是 3-200 的整数。

[0033] 本发明非常优选的一个实施方案是该装置有 n 个沉降盘,其中, n 是 4-100 的整数。

[0034] 本发明第二个优选的实施方案是一种使用一种装置的方法,该装置包括一个有中心搅拌轴的直管。该搅拌轴至少在一个高度上有一个横臂搅拌器。在横臂搅拌器的一个水平面上排列有多个搅拌叶片或搅拌板。

[0035] 当通过固体 / 液体入口进入的固体从顶部向下流经本发明方法使用的装置时,洗涤液从底部向上流动。通过第二液相对第一液相的置换从上至下持续增加,这就能够将固体从混合物中分离,从而降低夹带固体的第一液相比例。新洗涤液以纯第二液相的形式通过液体入口 (3) 在中部底端处加入该装置。这种逆流原理能够非常有效地将第一液相与固体分离。

[0036] 对横臂搅拌器进行几何排列,使其最大限度地抑止上升液相 2 形成环流。具体来说,搅拌叶片几乎挨着直管内壁。形成的环流能够削弱本发明方法的洗涤效率。已经发现横臂搅拌器的每一高度至少有两个搅拌叶片或搅拌板是有用的。在一个优选实施方案中,横臂搅拌器在每一高度处有 3-8 个,特别优选有 4 个搅拌叶片或搅拌板。

[0037] 本发明方法使用的装置的分离效率基本上取决于横臂搅拌器平面的数目和间隔高度。可以用平面数使分离效率与各种分离任务相匹配。分离效率随平面数的增加而增加。

[0038] 在操作过程中,横臂搅拌器中速转动。转速一般是 0.1-1000rpm,优选 1-200rpm,特别优选 5-50rpm。

[0039] 最上面的沉降盘或顶部的直径比下面沉降盘的直径大通常是有利的。这样能够降低液体出口 (2) 中的固体比例,出口 (2) 形成最上面沉降盘的沉清液出口。

[0040] 合适的固体 / 液体混合物是其中有靠重力作用而沉降的固体的混合物。固体含量的上限取决于混合物的流动性。该装置也能分离比例非常小的固体。

[0041] 固体的密度与液相的密度不同。液相中固体的沉降速度大于 1mm/min。固体沉降速度取决于固体与液相的密度差,固体的平均粒度、粒度分布和液相的粘度。本发明方法使用的装置能够分离粒度 $> 1 \mu\text{m}$ 的固体。可以通过增加粒度和密度差改进分离效果。

[0042] 通过改变装置结构和调节操作条件可以使本发明方法使用的装置的分离效率在

很宽范围内与各种分离任务相匹配。在第一个优选实施方案中,可以通过调节沉降盘数目 n 、沉降漏斗的倾斜度、沉降出口和沉清液出口的几何形状及流动区的几何构形改变装置的结构。在第二个优选实施方案中,可以通过调节横臂搅拌器的平面数 n 、每一平面的垂直距离及搅拌叶片或搅拌板的形状改变装置的结构。

[0043] 通过调节固体 / 液体混合物的流入和流出速度、第二液相的流入速度或横臂搅拌器的转速能够得到有利的操作条件。

[0044] 还可以用多个装置串联。在给定处理量的条件下,这种排列能够提高分离效率。

[0045] 现在借助附图和实施例说明本发明。

附图说明

[0046] 附图由图 1、图 2 和图 3 组成。

[0047] 图 1 通过实施例示出本发明方法使用的装置的第一个优选实施方案,该装置是沉降装置。

[0048] 图 2 示出图 1 所示装置的一部分(重复单元)。

[0049] 图 3 示出实现本发明方法的装置的第二个优选实施方案。

[0050] 图 1 和图 2 所示的装置有至少一个沉降漏斗(A)、至少一个流动区(B)和至少一个沉清液出口(C),沉降漏斗(A)上有沉降出口(D)。

[0051] 图 1 所示装置的底部(BT)有漏斗状结构,在底部出口处终止,该出口同时表示固体 / 液体出口(4)。顶部(KT)有一个固体 / 液体混合物入口(1)。顶部(KT)还有一个液体出口(2)。中部(MT)包含 n 个沉降盘,并有一个液体入口(3)。

[0052] 图 2 所示的沉降盘(ST)有一个沉降漏斗(A)、一个流动区(B)和一个沉清液出口(C),沉降漏斗(A)上有沉降出口(D)。在流动区(B)中,第一液相和第二液相的混合物从下一个低级沉清液出口(C)流经固体松散床,至少进行部分置换洗涤。图 2 所示的沉降漏斗包括内漏斗部分(A1)和外漏斗部分(A2)。内漏斗部分(A2)固定在可旋转中心轴(E)上。

[0053] 图 3 所示的装置有一个直管(F)和一个中心搅拌轴(G)。搅拌轴有在多个高度上相互叠放的横臂搅拌器。每一高度有四个圆形搅拌板,这些板几乎延伸至管壁。

[0054] 图 3 所示装置的底部(BT)有漏斗状结构,在底部出口处终止,该出口同时表示固体 / 液体出口(4)。顶部(KT)上有一个液体出口(2)。管(F)的上端有一个固体 / 液体混合物入口(1)。洗涤液通过入口(3)加入。

具体实施方式

[0055] 实施例

[0056] 实施例 1

[0057] 使用的图 1 所示类型的试验装置的直径为 120mm。该装置有 20 个沉降盘。

[0058] 400g/min 的悬浮在 N -甲基吡咯烷酮(含 5wt% 的水)中的 25wt% 的聚亚苯基硫醚和 5wt% 的固体氯化钠的混合物在 65℃ 下加入图 1 所示装置的固体 / 液体入口(1)。同时,300ml/min 的水在 50℃ 下加入液体入口(3)。通过固体 / 液体出口(4)取出 300g/min 的 100g 聚亚苯基硫醚在 200g 水中的悬浮液。取出的聚亚苯基硫醚在水中的悬浮液含有低于 0.5wt% 的原先加入的氯化钠。在固体 / 液体出口(4)取出的含水液相中的 NMP 含量低

于 1%。

[0059] 在液体出口 (2) 处,排放出含有高于 99.5% 的原先加入的氯化钠的水和 NMP 的混合物。NMP/ 水混合物含有高于 65wt% 的 NMP。没有观察到可测定量的 PPS 固体通过液体出口 (2) 排出。为了分离聚亚苯基硫醚,将混合物干燥。将 NMP/ 水混合物蒸馏后回收 NMP。

[0060] 实施例 2

[0061] 沉降装置包括一个直管,直管的直径为 60mm,长度为 600mm,其上有多个横臂搅拌器,搅拌叶片几乎延伸至管壁。搅拌叶片沿垂直搅拌轴的高度间隔为 50mm。具有顶部和底部的沉降装置示于图 3。

[0062] 将搅拌器的速度设为 10rpm。180g/min 的悬浮在 N- 甲基吡咯烷酮 (含 5wt% 的水) 中的 25wt% 的聚亚苯基硫醚和 5wt% 的固体氯化钠的混合物在 65℃ 下加入图 2 所示装置的固体 / 液体入口 (1)。同时,110ml/min 的水在 65℃ 下加入液体入口 (3)。通过固体 / 液体出口 (4) 取出 125g/min 的 45g 聚亚苯基硫醚在 80g 水中的悬浮液。取出的聚亚苯基硫醚在水中的悬浮液含有低于 0.2wt% 的原先加入的氯化钠。在固体 / 液体出口取出的含水液相中的 NMP 含量低于 0.5wt%。

[0063] 在液体出口 (2) 处,排放出含有高于 99.5% 的原先加入的氯化钠的水和 NMP 的混合物。NMP/ 水混合物含有高于 65wt% 的 NMP。没有观察到可测定量的 PPS 固体通过液体出口 (2) 排出。为了分离聚亚苯基硫醚,将在出口 (4) 取出的 PPS/ 水混合物干燥。将 NMP/ 水混合物蒸馏后回收 NMP。

[0064] 这两个实施例说明:在沉降装置中可以将聚亚苯基硫醚从其与悬浮在 NMP 中的氯化钠的混合物中分离出来,并且不会产生大量稀释的洗涤液。不用蒸发大量水,而通过蒸馏就可完全回收 NMP。NMP 和氯化钠与 PPS 的分离率大大高于 99%。

[0065] 对 NMP 的有利回收及 PPS 的少量损失使得本发明的方法在工业上引人关注。

图 1

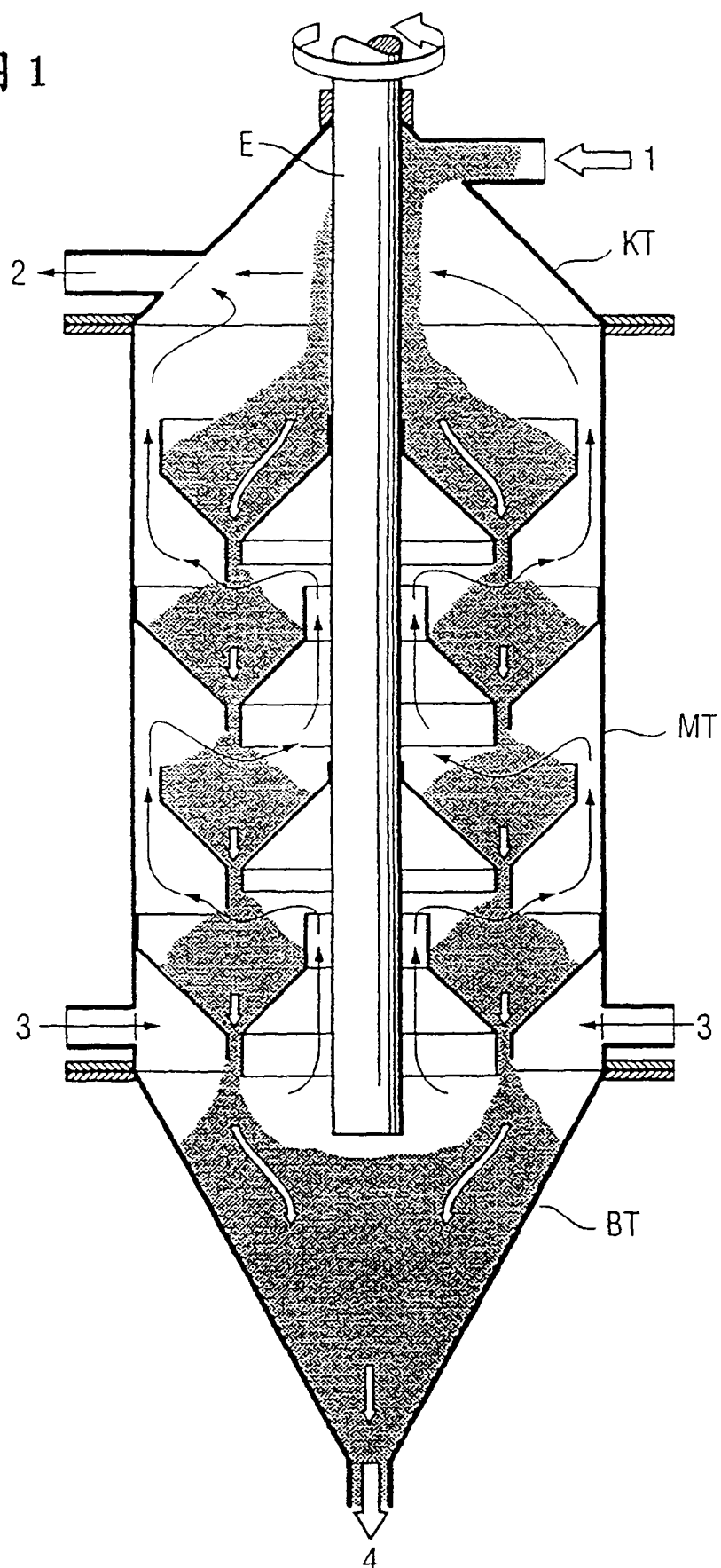


图 2

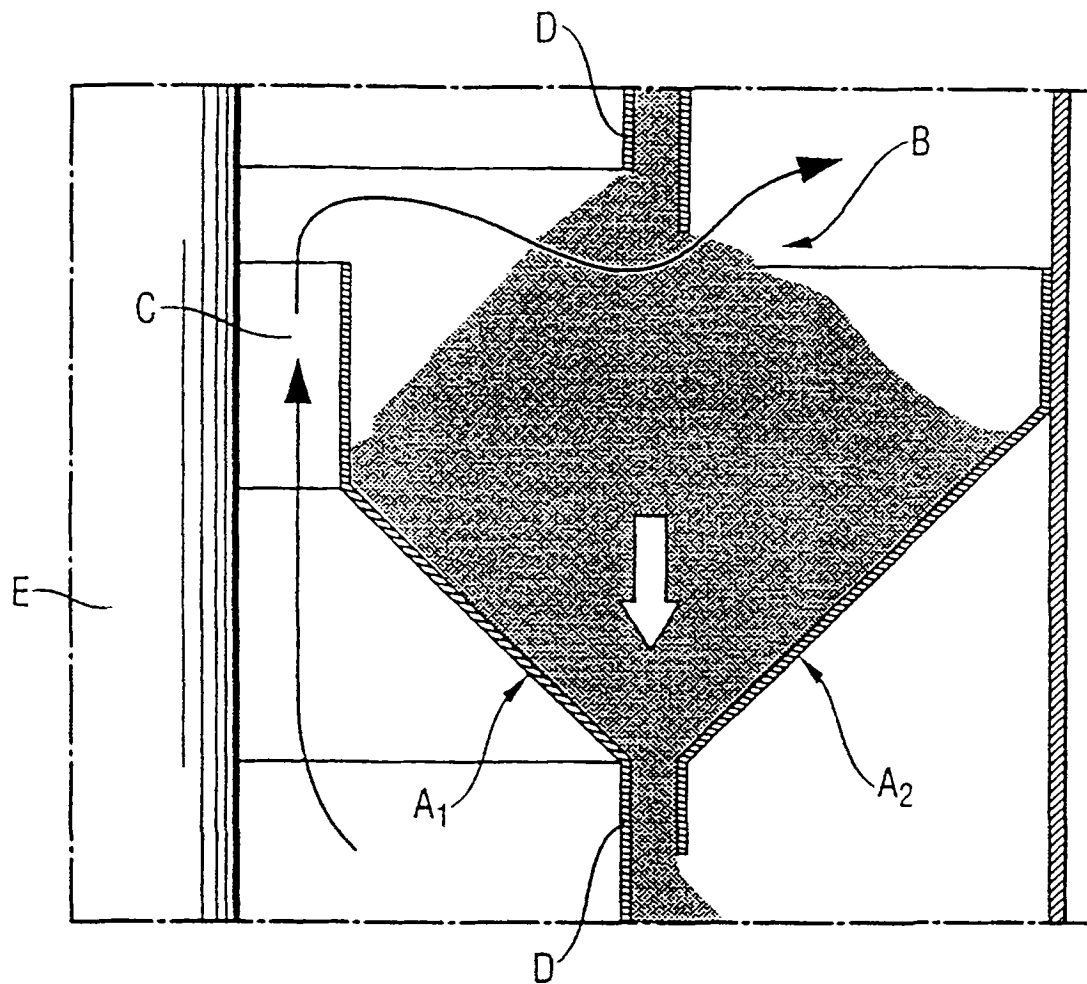


图 3

