

癸二酸溶解度、介稳区及晶体生长速率的测定

黄志强¹, 李健^{2,3}, 苏杭², 徐庆¹, 宋继田¹

(1. 天津科技大学机械工程学院, 天津市轻工与食品机械装备集成设计与在线监控重点实验室, 天津 300222;

2. 上海蓝滨石化设备有限责任公司, 上海 201518; 3. 甘肃蓝科石化高新装备股份有限公司, 兰州 730070)

摘要:旨在促进癸二酸的连续化生产, 采用动态法测定癸二酸在 289.25 ~ 373.15 K 范围的溶解度, 采用聚焦光束反射测量技术测定了癸二酸在 333.15 ~ 353.15 K 的介稳区, 研究了饱和温度和降温速率对介稳区的影响以及过饱和度与晶体生长速率的关系。结果表明: 癸二酸的溶解度随着温度的升高而增大; 癸二酸的介稳区随饱和温度的增大而变窄, 随降温速率的增大而变宽; 癸二酸在水溶液中的晶体生长速率与晶体粒度大小无关, 与过饱和度呈线性增长关系, 生长速率常数为 $3.611 \times 10^{-6} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$, 生长级数为 1.498。

关键词: 癸二酸; 溶解度; 结晶介稳区; 晶体生长速率

中图分类号: TS201; TS221

文献标识码: A

文章编号: 1003-7969(2024)07-0096-05

Determination of solubility, metastable zone and crystal growth rate for sebacic acid

HUANG Zhiqiang¹, LI Jian^{2,3}, SU Hang², XU Qing¹, SONG Jitian¹

(1. Tianjin Key Laboratory of Integrated Design and On-line Monitoring for Light Industry & Food Machinery and Equipment, College of Mechanical Engineering, Tianjin University of Science and

Technology, Tianjin 300222, China; 2. Lanpec Technologies Limited (Shanghai),

Shanghai 201518, China; 3. Lanpec Technologies Limited, Lanzhou 730070, China)

Abstract: In order to promote the continuous production of sebacic acid, the solubility of sebacic acid in the range of 289.25 – 373.15 K was determined by dynamic method, and the metastable region of sebacic acid in the range of 333.15 – 353.15 K was determined by focused beam reflection measurement technology. The effect of saturation temperature and cooling rate on the metastable region and the relationship between supersaturation and crystal growth rate were studied. The results showed that the solubility of sebacic acid increased with the increase of temperature. The metastable zone of sebacic acid narrowed with the increase of saturation temperature and widened with the increase of cooling rate. The crystal growth rate of sebacic acid in aqueous solution was independent of the crystal size, but linearly increased with supersaturation. The growth rate constant was $3.611 \times 10^{-6} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$, and the growth order was 1.498.

Key words: sebacic acid; solubility; crystalline metastable zone; crystal growth rate

癸二酸属于脂肪族二元酸, 可以生产尼龙类合成树脂、化妆品、医药和聚酯薄膜^[1]。目前工业上

常采用高温催化裂解蓖麻籽油法来生产癸二酸, 其中冷却结晶法是常用的生产工艺, 通过降低温度使癸二酸结晶分离^[2]。工业冷却结晶设备通常分为间歇结晶和连续结晶两种类型^[3]。间歇结晶存在生产效率低、产品批次间差别较大等缺点, 而连续结晶操作稳定, 能够提高生产效率和产品质量^[4]。

在工业结晶过程中, 大量的基础结晶热力学数据可为连续生产提供指导, 如溶解度、介稳区和晶体

收稿日期: 2023-02-10; 修回日期: 2024-03-28

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFD2100402); 甘肃省科技计划资助项目(18YF1GA005)

作者简介: 黄志强(1997), 男, 硕士研究生, 研究方向为结晶技术(E-mail) huangzq1997@126.com。

通信作者: 李健, 高级工程师(E-mail) lkgxlj@163.com。

生长速率等基本物性。介稳区会根据诸多因素而发生变化,如温度、搅拌速度、溶液的成分、添加剂的使用等^[5-8],在工业结晶过程中需要详细的介稳区数据来避免过饱和度过大而导致的爆发式成核。但目前公开的只有 325.6 ~ 343.7 K 区间的癸二酸溶解度数据^[9],缺少温度区间更广的癸二酸溶解度和介稳区的研究。对癸二酸溶解度和介稳区的深入研究,有助于改进生产过程、优化结晶操作和提高产品质量。

本文采用全自动化学反应结晶器与聚焦光束反射测量仪^[10-11]结合动态法测定了癸二酸的溶解度、结晶介稳区等基础热力学参数。采用 Modified Apelblat 方程拟合癸二酸的溶解度数据,研究饱和温度、冷却速率对癸二酸水溶液结晶介稳区宽度的影响,并使用 Nývlt 模型和 Sangwal 模型对结晶介稳区进行拟合,研究癸二酸过饱和度与晶体生长速率的关系,并进行了拟合,计算生长速率常数、生长级数,以期对癸二酸的连续化生产提供数据参考。

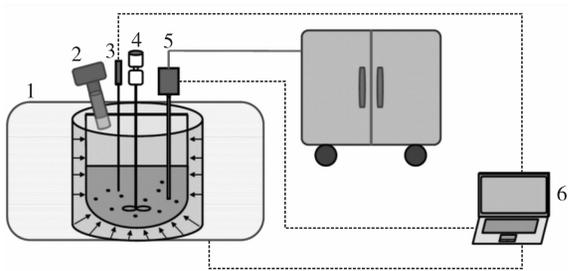
1 材料与方法

1.1 实验材料

癸二酸,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;自制去离子水(常温 pH ≈ 6.2,电导率 < 1 × 10⁻⁵ S/m)。

Optimax™ 1001 全自动化学反应结晶器;ML204T 分析电子天平、FBRM G400 聚焦光束反射测量仪,梅特勒托利多仪器上海有限公司;实验室超纯水机,济南森亚实验仪器有限公司。

自制测试装置如图 1 所示。



注:1. Optimax™ 1001 全自动化学反应结晶器;2. 进料口;3. 温度传感器;4. 四叶涡轮式搅拌桨;5. FBRM G400 聚焦光束反射测量仪;6. 数据控制终端

图 1 测试装置图

1.2 实验方法

1.2.1 溶解度的测定

采用动态法测定癸二酸溶解度。向全自动化学反应结晶器加入一定量的去离子水,启动测试装置(图 1),通过数据控制终端设定测定温度(289.25 ~

373.15 K),通过聚焦光束反射测量仪监测粒子的数量。在测定过程中,分多次通过进料口向体系内加入 1.0 ~ 2.0 mg 癸二酸,体系内的粒子数量会随着癸二酸的加入出现上升的趋势,当癸二酸完全溶解后,粒子数量会下降至清液时的水平,当癸二酸的加入量达到粒子数量无法下降至清液时的水平时,记录此时加入的癸二酸与去离子水的质量。所有待测温度下均按照上述方法进行测定,为保证实验的准确性,上述实验重复 3 次。癸二酸的摩尔分数溶解度计算公式如式(1)所示。

$$x = \frac{m_1/M_1}{m_1/M_1 + m_2/M_2} \quad (1)$$

式中: x 为癸二酸溶解度, mol/mol; m_1 和 m_2 分别为癸二酸和去离子水的质量, g; M_1 和 M_2 分别为癸二酸和去离子水的摩尔质量, g/mol。

在工业生产中,为了简化生产步骤、提高生产效率,往往采用经验简化方程来拟合溶解度数据,这些方程的优点是具有一定的理论基础,适应性强,应用范围广。本研究使用 Modified Apelblat 方程对溶解度数据进行关联拟合。Modified Apelblat 方程^[12]是一种常用于关联纯溶剂中摩尔分数溶解度与热力学温度的半经验模型,其表达式如(2)所示。

$$\ln x = A + \frac{B}{T} + C \ln T \quad (2)$$

式中: T 为热力学温度, K; A 、 B 、 C 均为方程的回归曲线参数。

1.2.2 介稳区的测定

按照溶解度测定的实验数据,精确配制一定温度下的癸二酸饱和溶液,将其置于全自动化学反应结晶器中,设置结晶器温度高于饱和温度 5 °C 以上,达到设定温度后继续恒温 40 min 以上,以保证癸二酸晶体完全溶解。开启聚焦光束反射测量仪,以低于 0.5 K/min 的降温速率将溶液温度降至饱和温度后,恒温 30 min,以 200 r/min 的搅拌速率进行搅拌,设定一定的降温速率(6、12、18 K/h),当聚焦光束反射测量仪检测到粒子数量剧增时,记录此时的终点温度。介稳区是起始温度与终点温度的差值。实验重复 3 次,取算术平均值作为介稳区宽度。

根据 Nývlt 介稳区模型^[13]揭示介稳区宽度和降温速率的关系,其表达式如式(3)所示。

$$\ln(\Delta T_{\max}) = \frac{1-m}{m} \ln\left(\frac{dC_0}{dT}\right)_T - \frac{1}{m} \ln k + \frac{1}{m} \ln R = \alpha + \beta \ln R \quad (3)$$

式中: ΔT_{\max} 为介稳区宽度, K; m 为成核级数,可通过对应拟合直线得出; $(dC_0/dT)_T$ 为研究对象在

温度 T 时溶解度随温度变化的速率,可以通过研究对象溶解度曲线求导得出; k 为成核常数; R 为降温速率, K/h; α 和 β 均为方程的回归曲线参数,其中, $\alpha = (1 - m) \ln(dC_0/dT)_T/m - \ln k/m$, $\beta = 1/m$ 。从式(3)可以看出 $\ln(\Delta T_{\max})$ 与 $\ln R$ 呈现线性关系。

Sangwal^[14] 基于正规溶液理论,假设成核速率与过饱和度呈正相关,并推导出 Sangwal 介稳区模型,其表达式如式(4)所示。

$$\left(\frac{T_0}{\Delta T_{\max}}\right)^2 = F_1(X - \ln R) + F_1 \cdot \ln T_0 \quad (4)$$

式中: T_0 为饱和温度, K; X 、 F_1 均为方程的回归曲线参数。

1.2.3 晶体生长速率的测定

为了避免自发成核,在二次成核阈值和溶解度之间的浓度进行生长速率的测定,根据溶解度与介稳区测定实验结果确定二次成核阈值。配制某一温度下的癸二酸饱和溶液,设置反应结晶器温度高于饱和温度 5 °C 以上,达到设定温度后继续恒温 60 min 以上,然后以 6 K/h 速率缓慢冷却至癸二酸结晶温度,使溶液处于过饱和状态。随后精确称取一定量癸二酸晶种加入到过饱和溶液中。晶种在过饱和溶液中生长,待生长一定时间后,从反应结晶器中取样并通过重量法分析癸二酸浓度。实验重复 3 次,取算术平均值作为该温度下癸二酸的晶体生长速率。

在工业生产中,常采用 McCabe^[15] 定律表达粒度无关生长情况下的晶体生长速率,其表达式如式(5)所示。

$$\ln G = \ln K_C + g \ln \Delta C \quad (5)$$

式中: G 为总体线性生长速率或晶体的质量沉积速率^[16], m/s 或 g/s; K_C 为总生长速率常数, g/(m² · s); ΔC 为过饱和度; g 为生长级数。

2 结果与讨论

2.1 癸二酸的溶解度及关联拟合

采用 Modified Apelblat 方程对癸二酸溶解度数据进行拟合,结果如图 2 和表 1 所示。

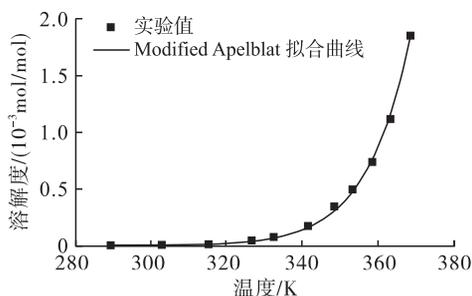


图 2 癸二酸溶解度拟合曲线

由图 2 可以看出,癸二酸的溶解度随着温度的升高而增大。

表 1 癸二酸溶解度数据的 Modified Apelblat 方程拟合结果

拟合结果	决定系数(R^2)
$\ln x = -131.5379 - \frac{3351.9084}{T} + 22.7346 \ln T$	0.997

由表 1 可知,拟合方程的 R^2 大于 0.990,说明 Modified Apelblat 方程能够很好地拟合癸二酸的溶解度,并且可以采用该拟合模型来预测其他温度下癸二酸的溶解度,为其冷却结晶生产提供基础热力学数据参考。

2.2 癸二酸的介稳区及关联拟合

2.2.1 癸二酸的介稳区

溶解度平衡曲线与超溶解度曲线之间的区域称为晶体的介稳区^[17]。在搅拌速率恒定在 200 r/min 的条件下,测定降温速率为 6、12、18 K/h 时,饱和温度为 333.15 ~ 353.15 K 范围内的介稳区,结果如图 3 所示。

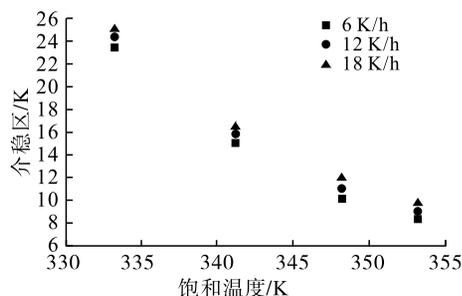


图 3 癸二酸水溶液的介稳区

由图 3 可见,当降温速率一定时,介稳区随着饱和温度升高而变窄。这是因为较高的饱和温度使溶质分子或离子间的运动加快,它们之间相互碰撞频率大大增加,从而增加了产生晶核的概率,从而导致介稳区变窄。此外,当饱和温度一定时,随着降温速率的升高,介稳区的宽度也随之增大。这是因为晶核形成需要一定时间,较快的降温速率缩短了达到相同温度的时间,但在这段时间内无法形成稳定的晶核,最终导致介稳区变宽。

2.2.2 降温速率对结晶介稳区的影响

将搅拌速率恒定在 200 r/min,在 333.15、341.15、348.15、353.15 K 饱和温度下,考察降温速率为 6、12、18 K/h 的癸二酸介稳区宽度 ΔT_{\max} ,采用 Nyvlt 介稳区模型拟合癸二酸介稳区实验数据,结果如图 4 和表 2 所示。

由图 4 可知,介稳区宽度随着降温速率的增加而变宽,且有较强的线性关系。

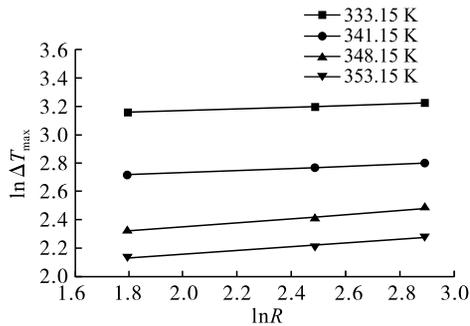


图4 不同饱和温度下降温速率对癸二酸结晶介稳区的影响

表2 基于Nývlt介稳区模型的不同饱和温度下癸二酸溶液中拟合公式参数

T_0/K	α	β	m	k	R^2
333.15	3.049	0.059	16.852	8.889×10^{-7}	0.991
341.15	2.580	0.075	13.316	6.929×10^{-3}	0.999
348.15	2.058	0.145	6.890	0.991	0.968
353.15	1.908	0.126	7.925	5.138	0.940

由表2可以看出,成核级数(m)随饱和温度升高大体呈显著下降趋势,成核级数表示溶质与溶剂之间作用力的强弱,成核级数越小,越容易形成稳定的晶核,且根据Kashchiev等^[18]的研究,当 $m > 3$ 时,癸二酸成核的主导机制是连续成核。成核常数(k)表示临界晶核数目。成核常数随饱和温度的升高而增加,说明在测定的温度区间中,高温下临界晶核数量显著增加,癸二酸成核能力更强。

2.2.3 饱和温度对介稳区的影响

将搅拌速率恒定在200 r/min,在6、12、18 K/h降温速率下,考察饱和温度为333.15、341.15、348.15、353.15 K时对癸二酸介稳区的影响,采用Sangwal介稳区模型拟合癸二酸介稳区实验数据,结果如图5和表3所示。

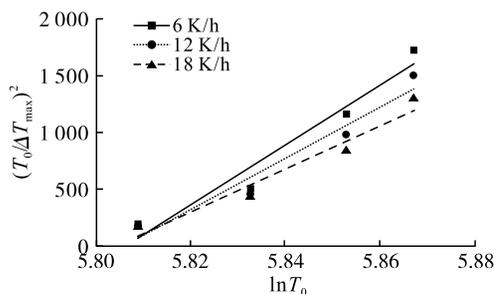


图5 不同降温速率下饱和温度对癸二酸介稳区的影响

表3 基于Sangwal介稳区模型的不同降温速率下癸二酸溶液拟合公式参数

$R/(K/h)$	F_1	X	R^2
6	26 196.725	-4.014	0.924 7
12	22 402.011	-3.320	0.918 6
18	18 877.044	-2.913	0.924 2

由图5可知,癸二酸介稳区随着饱和温度的降低而变宽。根据晶核的形成理论,晶胚是由过饱和溶液中癸二酸分子相互碰撞形成的,晶胚在溶液中解离或生长,只有当晶胚生长到一定大小,即超过了某个临界尺寸,它才能稳定存在并继续生长成为晶核,而较低的温度会减弱癸二酸分子间的热运动,进而导致成核速率降低;同时较低饱和温度的溶液中溶质浓度降低,发生碰撞形成晶核的概率也随之降低,也会导致成核速率降低。

2.3 癸二酸的晶体生长速率

在工业生产中通过追求较高的癸二酸晶体生长速率以提高生产效率,但由于晶习、产品纯度、设备结构等限制需要控制晶体的生长速率。在搅拌速率200 r/min、结晶温度333.15 K、降温速率6 K/h的条件下,采用McCabe定律拟合癸二酸晶体生长速率实验数据,结果如图6和表4所示。

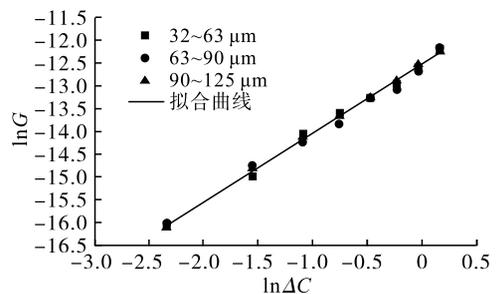


图6 不同晶种粒度下癸二酸生长速率与过饱和度的关系

由图6可以看出,过饱和度与晶体生长速率呈现较强的线性增长趋势,由于过饱和度是晶体生长的推动力,溶质借助此推动力扩散到晶体表面并参与晶体生长过程,通常情况下,过饱和度越大,晶体生长越快。

表4 不同晶种粒度的癸二酸晶体生长速率动力学参数拟合值

晶种粒度/ μm	$K_G/(g/(m^2 \cdot s))$	g	R^2
32~63	3.674×10^{-6}	1.508	0.996 2
63~90	3.486×10^{-6}	1.481	0.993 9
90~125	3.677×10^{-6}	1.506	0.998 9

由表4可以看出,癸二酸的晶体生长速率常数(K_G)平均值为 $3.611 \times 10^{-6} g/(m^2 \cdot s)$,生长级数(g)平均值为1.498,另外,癸二酸的晶体生长速率与晶种粒度无显著影响关系,说明可以采用McCabe定律关联癸二酸晶体生长速率与过饱和度的关系。

3 结论

(1)癸二酸的溶解度随着温度升高而增大;使用Modified Apelblat方程可对癸二酸的溶解度数据进行拟合,且拟合效果较好。

(2)采用Nývlt介稳区模型和Sangwal介稳区模

型对癸二酸的介稳区与降温速率、饱和温度进行了拟合,癸二酸的介稳区随饱和温度的增大而变窄,随降温速率的增大而变宽,且均呈线性关系;癸二酸的成核能力随温度的升高大致呈现上升趋势。

(3)癸二酸在水溶液中的生长速率与晶体粒度大小无关,与过饱和度呈线性增长关系,其生长速率常数为 $3.611 \times 10^{-6} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$,生长级数为 1.498。

参考文献:

[1] 李敢,陈兰. 癸二酸的生产应用研究[J]. 广州化工, 2015,43(6):13-14,27.

[2] 朱慧琴,张小里,王彦雄. 负载铁催化剂制备及催化蓖麻油裂解[J]. 广东化工,2017,44(11):44-47,50.

[3] ZHANG D, XU S, DU S, et al. Progress of pharmaceutical continuous crystallization [J]. Engineering, 2017, 3(3): 354-364.

[4] 解晨新,杜雪,苑梦洁,等. 头孢拉定连续结晶工艺研究[J]. 化学工业与工程,2023,40(1):96-103.

[5] RAMAKERS L A I, MCGINTY J, BECKMANN W, et al. Investigation of metastable zones and induction times in glycine crystallization across three different antisolvents [J]. Cryst Growth Des, 2020, 20(8): 4935-4944.

[6] 梁玺,赵改菊,路春美,等. 葡萄糖酸钙结晶的热力学特性[J]. 化学工程,2021,49(3):22-27.

[7] BUCHFINK R, ULRICH J. Influence of trivalent metal ions on the metastable zone width of ammonium sulfate[J]. Chem Eng Technol, 2011, 34(4): 505-509.

[8] WANG L P, FENG H T, PENG J Y, et al. Solubility, metastable zone width, and nucleation kinetics of sodium dichromate dihydrate[J]. J Chem Eng Data, 2015, 60(1): 185-191.

[9] 李鹰. 癸二酸溶解度的测定[J]. 四川化工, 2009, 12

(4):40-43.

[10] WANG X, ZHOU S, BU X, et al. Investigation on interaction behavior between coarse and fine particles in the coal flotation using focused beam reflectance measurement (FBRM) and particle video microscope (PVM) [J]. Sep Sci Technol, 2021, 56(8): 1418-1430.

[11] 张莉媛,王刚,齐美玲,等. FBRM、PVM 在氯化钾结晶介稳区测定中的应用研究[J]. 盐科学与化工, 2019, 48(11):29-32.

[12] APELBLAT A, MANZUROLA E. Solubilities of *L*-aspartic, *DL*-aspartic, *DL*-glutamic, *p*-hydroxybenzoic, *o*-anisic, *p*-anisic, and itaconic acids in water from $T = 278 \text{ K}$ to $T = 345 \text{ K}$ [J]. J Chem Thermodyn, 1997, 29(12): 1527-1533.

[13] NÝVLT J, RYCHLÝ R, GOTTFRIED J, et al. Metastable zone-width of some aqueous solutions[J]. J Cryst Growth, 1970, 6(2): 151-162.

[14] SANGWAL K. Novel approach to analyze metastable zone width determined by the polythermal method: Physical interpretation of various parameters [J]. Cryst Growth Des, 2009, 9(2): 942-950.

[15] 伍川. 溶液结晶动力学实验与模型研究[D]. 南京:南京工业大学,2002.

[16] 周容帆. 蛋氨酸结晶过程研究[D]. 杭州:浙江大学,2021.

[17] 张红蕾,武耐英,彭静维,等. 青椒油树脂介稳区的测定[J]. 中国调味品,2022,47(9):148-152.

[18] KASHCHIEV D, BORISSOVA A, HAMMOND R B, et al. Effect of cooling rate on the critical undercooling for crystallization [J]. J Cryst Growth, 2010, 312(5): 698-704.

(上接第 89 页)

[20] 曾哲灵,曾桂炳,余平,等. 一种食用安全的樟树籽仁油的提取方法: CN114015496B[P]. 2022-12-09.

[21] ZHOU S M, WANG Y Q, JIANG Y R, et al. Safety assessment of medium- and long-chain triacylglycerols containing 30% (*w/w*) medium-chain fatty acids in mice and rats[J]. Regul Toxicol Pharm, 2017, 86: 42-48.

[22] MATULKA R A, NOGUCHI O, NOSAKA N. Safety evaluation of a medium- and long-chain triacylglycerol oil produced from medium-chain triacylglycerols and edible vegetable oil [J]. Food Chem Toxicol, 2006, 44(9): 1530-1538.

[23] WEBB D R, WOOD F E, BERTRAM T A, et al. A 91-day feeding study in rats with caprenin[J]. Food Chem Toxicol, 1993, 31(12): 935-946.

[24] AYUMI F, TAKUYA T, YOKOTA Y, et al. The safety of very-long-term intake of a ketogenic diet containing medium-chain triacylglycerols[J]. J Oleo Sci, 2021, 70(7):989-993.

[25] MATULKA R A, THOMPSON D V, BURDOCK G A. Lack of toxicity by medium chain triglycerides (MCT) in canines during a 90-day feeding study[J]. Food Chem Toxicol, 2009, 47(1):35-39.