

文章编号:1671-6833(2010)03-0012-04

亚氨基二乙腈结晶过程的实验研究

杨立斌^{1,2}, 王彦飞¹, 曾向东¹, 郝冬青¹, 赵文立¹, 赵晓昱¹, 田颖¹

(1. 天津科技大学 天津市海洋资源与化学重点实验室, 天津 300457; 2. 天津大学 化工学院, 天津 300072)

摘要: 考察了亚氨基二乙腈晶体的晶习, 测定了亚氨基二乙腈在水溶液中的溶解度和介稳区数据, 同时考察了降温速率对介稳区宽度的影响。结果表明, 亚氨基二乙腈在水中的溶解度随温度的升高而增加, 且高温时增长幅度大; 降温越快, 结晶过程的介稳区越宽即系统的过饱和度越大。

关键词: 亚氨基二乙腈; 悬浮结晶; 介稳区; 过饱和度

中图分类号: TQ028.4

文献标识码: A

0 引言

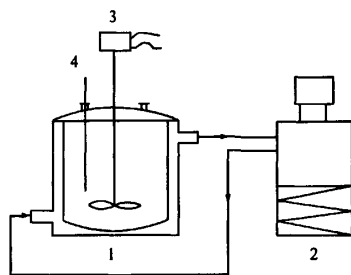
亚氨基二乙腈(IDAN)主要用于合成除草剂草甘膦, 它与草甘膦的生产、发展有着密切的关系。此外, 在染料、橡胶、化肥、电镀、医药、建材、水处理、食品加工、合成树脂、电子电器等领域也有广泛的用途^[1-2]。亚氨基二乙腈工业化生产主要是由有机反应完成液经过冷却结晶完成, 产品的质量主要受结晶过程的影响。亚氨基二乙腈在水中溶解度的变化规律是亚氨基二乙腈结晶的基础, 而结晶过程中的过饱和度是亚氨基二乙腈晶体成核和成长的推动力, 也是工业结晶过程产品粒度控制和操作的关键因素。因此, 考察亚氨基二乙腈水溶液的结晶过程中系统过饱和度的变化规律^[3]和各种因素的影响, 以及结晶过程的粒度分布, 可以为亚氨基二乙腈的工业化生产提供必要的理论基础。

1 实验部分

配置一定浓度的亚氨基二乙腈水溶液, 置于500 mL的结晶器内, 在不同的冷却速率下冷却结晶, 观察晶体出现的情况。实验装置如图1所示。

实验中所用化学药品均为分析纯; 取样固液分离, 液相浓度组成采用化学分析方法, 亚氨基二乙腈晶体产品的粒度分析采用 BECKMAN LS13 320 型激光粒度分析仪, 固体颗粒的晶习用济南

微纳 Winner99 显微颗粒图象分析仪进行观测。



1—结晶器; 2—冷却循环器; 3—搅拌器; 4—温度计

图1 亚氨基二乙腈结晶实验装置图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

2 结果与讨论

2.1 亚氨基二乙腈晶习观测

亚氨基二乙腈晶体外形即晶习由晶体的生长条件控制, 其影响因素非常复杂。笔者考察了结晶温度的影响, 结果如图2和图3所示。从图中可以看出, 35℃结晶条件下晶体生长较完整、透明且多面体边缘明显; 15℃结晶条件下晶体呈现球状且颗粒粒度分布不均匀。35℃结晶条件下得到的晶体情况明显优于15℃时, 这是由于结晶温度影响晶体的成长速率差异引起的。

2.2 亚氨基二乙腈在水中溶解度的测定

图4为亚氨基二乙腈在水中不同温度下的溶

收稿日期: 2009-12-02; 修订日期: 2010-01-05

基金项目: 天津科技大学科学研究基金资助项目(20090213)

作者简介: 杨立斌(1979-), 男, 河北衡水人, 天津大学博士生, 工程师, 主要从事化学反应工程和工业结晶方面的研究, E-mail: yanglibin@tust.edu.cn.

解度.可以看出,亚氨基二乙腈在水中的溶解度随温度的升高而增加.同时,在高于45℃时,亚氨基二乙腈溶解度随温度的升高急剧变大;在低于45℃时,溶解度随温度升高而变大的趋势较缓.在工业结晶连续操作时,综合考虑收率和能耗,应该在溶解度变化趋势有明显拐点附近进行操作.

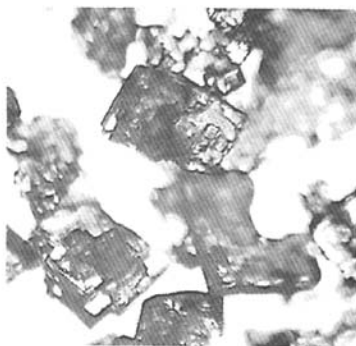


图2 35℃情况下结晶的颗粒晶习(放大10倍)

Fig.2 Crystal habit of Iminodiacetonitrile obtained on 35 °C (10 times)

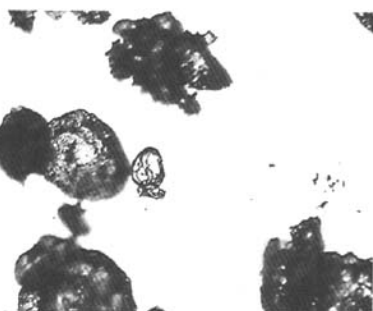


图3 15℃情况下结晶的颗粒晶习(放大10倍)

Fig.3 Crystal habit of Iminodiacetonitrile obtained on 15 °C (10 times)

在实验范围内,亚氨基二乙腈在水中的溶解度随温度变化趋势符合指数函数特性,采用指数函数式对亚氨基二乙腈在水中的溶解度进行了拟合,得到如下方程

$$C = 1.082 \exp(6.77 \times 10^{-2} t)$$

式中: C 为亚氨基二乙腈在水中的溶解度(质量分数),%; t 为溶液温度,℃.拟合结果如图4中曲线所示,相关系数为0.98.

工业结晶中可以根据物系的热力学性质来选择结晶的操作方式,若物系的溶解度随温度变化明显,可选择冷却结晶,其它的还有蒸发结晶、等电点结晶^[4]、溶析结晶^[5]等.亚氨基二乙腈工业结晶生产中一般以亚氨基二乙腈反应完成液为原料,根据其在水中的溶解度特性,可以选择冷却结

晶的操作方式.

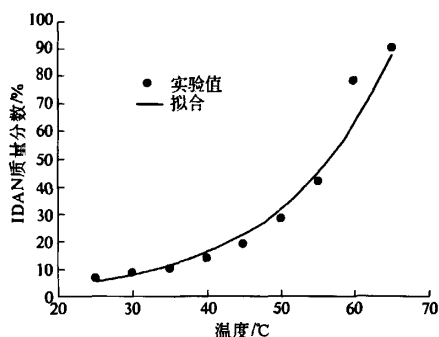


图4 亚氨基二乙腈在水溶液中的溶解度

Fig.4 The solubility of Iminodiacetonitrile in water

2.3 亚氨基二乙腈结晶过程的介稳区

溶液结晶过程的介稳区如图5所示.介稳区是指物系的超溶解度与溶解度曲线之间的区域,如图5中 AB 曲线与 CD 曲线之间的区域所示.图5中 CD 曲线为超溶解度曲线^[6], CD 曲线为一簇曲线, AB 为溶解度曲线.特定物系结晶过程的介稳区是指导工业结晶操作的关键参数之一,因此对特定物系的结晶介稳区的测定和研究^[7-10]非常有意义,尤其是工业结晶实际操作过程中的结晶介稳区的宽度研究.物系的溶解度与它的化学性质、溶剂性质及温度有关.一个特定的物系只有一条明确的溶解度曲线,而超溶解度曲线的位置即结晶介稳区的宽度受很多因素的影响,如结晶器构型、有无搅拌、搅拌的强弱、冷却速率的快慢等,因而介稳区宽度也受上述因素的影响.如果原料浓度为 E 点在工业结晶过程操作中可以按照 $EF'G'$ 进行即冷却,也可以按照 EFG 进行即恒温蒸发操作.

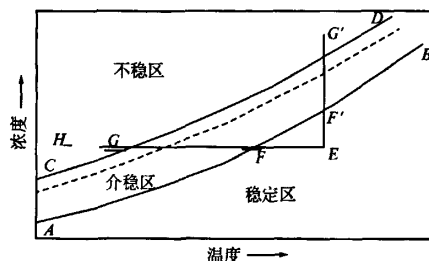


图5 溶液结晶过程的介稳区

Fig.5 Metastable zone of aqueous crystalline process

采用不加晶种、相同搅拌速率、不同冷却降温速率条件下测定亚氨基二乙腈溶液结晶介稳区,结果见图6所示.

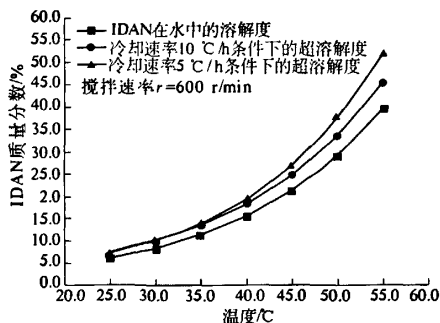


图6 亚氨基二乙腈溶液结晶过程的介稳区

Fig. 6 Metastable zone of aqueous Iminodiacetonitrile crystalline process

图6给出了两种冷却条件下的介稳区宽度,两条超溶解度曲线基本趋势与溶解度曲线相同。采用不加晶种结晶时,当过饱和溶液越过介稳区进入不稳区,结晶爆发成核,造成晶体细碎,产品粒度较小。亚氨基二乙腈冷却结晶过程的介稳区宽度和过饱和度控制直接影响产品粒度分布。因此,在采用冷却降温操作进行亚氨基二乙腈结晶生产时,结晶系统的过饱和度控制在介稳区内,减少结晶过程爆发成核的几率,达到结晶过程的晶体粒度控制的结果,保证较好的产品质量。

2.4 亚氨基二乙腈冷却结晶

以不同的降温速率对亚氨基二乙腈水溶液进行冷却结晶,固体产品的粒度分布如图7、8所示。

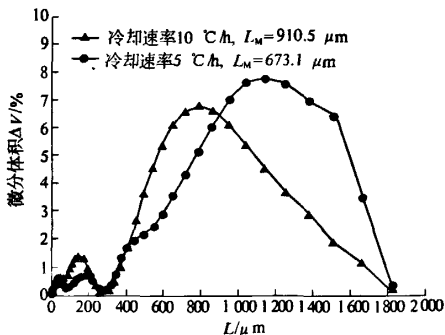


图7 不同冷却速率下亚氨基二乙腈晶体粒度分布

Fig. 7 Crystal distribution of Iminodiacetonitrile at different cooling rate during the cooling crystalline process

从图7、8可以看出,冷却速率对亚氨基二乙腈水溶液悬浮结晶产品粒度影响比较大,对于不同温度区间结晶过程,不同的冷却速率造成结晶产品的粒度分布有相同的趋势即60~35 °C和35~15 °C冷却结晶过程,较慢的冷却速率得到的晶体的平均粒径都大于较快的冷却速率得到的晶体

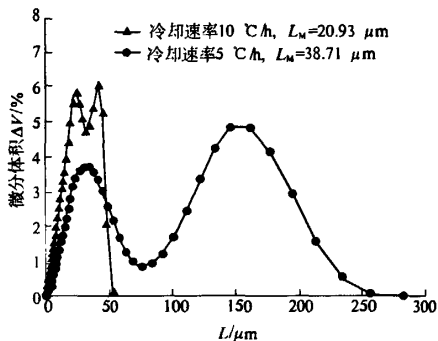


图8 不同冷却速率下亚氨基二乙腈晶体粒度分布

Fig. 8 Crystal distribution of Iminodiacetonitrile at different cooling rate during the cooling crystalline process

粒径,这是由于冷却速率慢的结晶过程介稳区较宽,爆发成核几率要比冷却快的过程小得多,有利于晶体的成长。另外从上图还可以看出高温区结晶过程得到的晶体尺寸要大于低温结晶区,这一点也验证了3.1中晶体的晶习状况。

在工业结晶操作过程中采用较慢的冷却速率或控制较小的过饱和度,并保证结晶终点在高温区间时,结晶产品的颗粒尺寸较大,并提高晶体质量如晶体外形和透明度等。

3 结论

亚氨基二乙腈水溶液中的溶解度随温度的升高而变大,在高温时(高于45 °C)的溶解度急剧增加。根据亚氨基二乙腈在水溶液中的溶解特性,选择冷却结晶操作方式比较合适。亚氨基二乙腈在水溶液中的溶解度和超溶解度可以作为亚氨基二乙腈工业结晶间歇操作加晶种时机和计算理论收率的依据。按照亚氨基二乙腈在水中结晶介稳区的变化趋势优化控制冷却降温速率,控制结晶过程的过饱和度在介稳区内进行,得到的亚氨基二乙腈晶体产品粒度均匀、质量较高。

参考文献:

- [1] 汪家铭. 草甘膦合成新型替代材料亚氨基二乙腈(上)[J]. 四川化工, 2008, 11(4): 21-23.
- [2] 汪家铭. 草甘膦合成新型替代材料亚氨基二乙腈(下)[J]. 四川化工, 2008, 11(5): 22-26.
- [3] 郭晓冰, 龙晓钦, 杨芳, 等. 溶液中的结晶和沉降行为的实验研究[J]. 四川化工, 2007, 10(6): 10-13.
- [4] FABER C, HOBLEY, TIMOTHY J, et al. Study of the solubility of a modified bacillus licheniformis α-amylase around the isoelectric point[J]. Journal of Chemi-

- cal and Engineering Data, 2007, 52(3):707-713.
- [5] 鲍颖,王静康. 溶析结晶研究进展[J]. 化学工业与工程, 2004, 21(6):438-443.
- [6] 丁绪怀,谈道. 工业结晶[M]. 北京:化学工业出版社, 1985.
- [7] SUN Y Z, SONG X F, WANG J, et al. Unseeded supersolubility of lithium carbonate: Experimental measurement and simulation with mathematical models[J]. Journal of Crystal Growth, 2009, 311(23): 4714-4719.
- [8] 汤秀华,周堃,刘逸,等. 磷酸二氢钾结晶介稳区宽度的研究[J]. 无机盐工业, 2007, 39(7): 27-29.
- [9] 王龙虎. 乙醇-水溶液中环丙沙星结晶介稳区宽度的测定[J]. 高校化学工程学报, 2000, 14(1): 81-84.
- [10] 殷萍,卫宏远. pH值对硫酸铵溶解度及结晶介稳区的影响[J]. 化学工业与工程, 2009, 26(2):137-140.

Experimental Study on Crystallization of Iminodiacetonitrile

YANG Li-bin^{1,2}, WANG Yan-fei¹, ZENG Xiang-dong¹, HAO Dong-qing¹, ZHAO Wen-li¹, ZHAO Xiao-yu¹, TIAN Ying¹

(1. Tianjin Key Laboratory of Marine Resources and Chemistry, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China; 2. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: The crystal habit of iminodiacetonitrile was determined in detail. The metastable zone and solubility of iminodiacetonitrile in water was measured and the effects of cooling rate were investigated experimentally. In addition, the solubility of iminodiacetonitrile was studied in water, and rule of cooling crystallization was finally obtained. The solubility in water increases with increasing temperature and the growth rate at high temperatures increases. The metastable zone that is supersaturation of iminodiacetonitrile in crystallization process becomes wider while the cooling rate of crystallization process becomes larger.

Key words: iminodiacetonitrile; suspension crystallization; metastable zone; supersaturation

(上接第11页)

- [7] RAOUL Z. Dimeric (gemini) surfactants: effect of the spacer group on the association behavior in aqueous solution [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2002, 248: 203-220.
- [8] 陈志,冯玉军,周丽梅. 联接基对双表面活性剂 12-s-12 表面活性的影响[J]. 化学研究与应用, 2009, 21(5): 721-725.
- [9] 顾从英. 油溶性季铵盐双子型表面活性剂的合成和性能研究[D]. 南京:南京工业大学理学院, 2003.
- [10] ODA R, HUC I, CANDAU S J. Gemini surfactants, the effect of hydrophobic chain length and dissymmetry[J]. Chemical Communications, 1997, 21: 2105-2106.
- [11] 陈耀祖. 有机微量定量分析[M]. 北京:科学出版社, 1982.
- [12] 郭祥峰,贾丽华. 阳离子表面活性剂及应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2003:190-191.
- [13] DAM T, ENGBERTS J, KARABORNI S, et al. Synthesis, surface properties and oil solubilisation capacity of cationic gemini surfactants[J]. Colloids and Surfaces A, 1996, 118:41-49.

Synthesis of Dissymmetric Bis-quaternary Ammonium Salt Surfactant

WANG Liu-cheng, WANG Wen-tian, ZHAO Jian-hong, SONG Cheng-ying, WANG Jian-she

(School of Chemical and Energy Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: C₁₀-C₂-C₁₂ dissymmetric bis-quaternary ammonium salt surfactant was synthesized with ethylene dibromide, N, N-dimethyldodecylamine and N, N-dimethyldodecylamine. In order to obtain the better technological conditions of synthetic product, the effect of different factors, mole ratio and temperature to synthetic product were discussed. In this condition, the yield of product reached 90% and purity quotient of product was more than 86%. It had the advantage of two or three times lower order of magnitude in the cmc than the traditional surfactant and exhibited higher surface activity.

Key words: dissymmetric bis-quaternary ammonium salt; surfactant; synthesis