

丁二酸结晶动力学研究

朱化雷¹, 李 锋², 韩 冰¹, 吕清林¹, 包洪洲¹, 房 畅¹, 李澜鹏^{1*}

(1. 中石化(大连)石油化工研究院有限公司, 辽宁省精细化工重点实验室, 辽宁 大连 116045;

2. 山东公泉化工股份有限公司, 山东 淄博 255499)

摘要:丁二酸作为碳四中间体化学品,在合成批量工业品和消费品的过程中至关重要。对丁二酸晶体的成核过程与取向生长方式进行系统探究,多维度物相结构表征结果表明:在 X 射线衍射谱图中,丁二酸在结晶过程中形成了良好的结晶相;在光学显微镜谱图中,丁二酸在成核过程中形成了粒径饱满的菱型晶体。同时,测定了丁二酸溶液结晶诱导期、二次成核速率、生长速率等一系列动力学数据,结果表明:晶体的成核速率和生长速率都与过饱和度有关,低过饱和度更有利于晶体生长,降低结晶冷却速率有利于生产粒径较大的晶体。

关键词:丁二酸;成核过程;动力学;过饱和度;冷却速率

中图分类号:TQ028.6

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)S1-0200-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.S1.033

Study on the crystallization kinetics of succinic acid

ZHU Hua-lei¹, LI Feng², HAN Bing¹, LV Qing-lin¹, BAO Hong-zhou¹,

FANG Chang¹, LI Lan-peng^{1*}

(1.Sinopec (Dalian) Research Institute of Petroleum and Petrochemicals Co., Ltd., Liaoning Province

Key Laboratory of Fine Chemical Industry, Dalian 116045, China; 2.Shandong Gongquan Chemical Co., Ltd.,

Zibo 255499, China)

Abstract:As a C4 intermediate chemical, succinic acid plays a crucial role in the synthesis of bulk industrial and consumer products. In this research, we conducted a systematic exploration of the nucleation process and oriented growth mechanism of succinic acid crystals, with multi-dimensional structural characterization results indicating that: The XRD spectra show that succinic acid forms a well-defined crystalline phase during crystallization; The optical microscopy images reveal that succinic acid crystallizes into rhombic crystals with substantial particle sizes. At the same time, a set of kinetic data such as crystallization induction period, secondary nucleation rate, and growth rate of succinic acid solution were determined, which indicates that: the rates of crystal nucleation and growth are both associated with the supersaturation ratio, where a lower supersaturation ratio is more conducive to crystal growth, suggesting that decreasing the cooling rate during crystallization aids in obtaining larger crystals.

Key words: succinic acid; nucleation process; kinetics; supersaturation; cooling rate

丁二酸(C₄H₆O₄)是一种二元羧酸,于1546年首次从微生物发酵中分离出来^[1],又称琥珀酸。丁二酸是C4平台重要化学品,也是生物代谢的重要中间产物^[2]。丁二酸主要应用于化工领域,是聚丁二酸丁二醇酯(PBS)系列可降解材料的重要单体,也可用作表面活性剂、添加剂、发泡剂和洗涤剂^[3]。其次,它也被用作离子螯合剂,可以防止腐蚀和金属工业中的点蚀^[4]。第三个应用是食品市场,它被用作酸化剂、pH调节剂、抗菌剂和调味剂^[5]。第四个市场是制药行业,它被用作生产维生素、抗生素和氨基酸的添加剂^[6]。Cheng等^[7]还报道了丁二酸的生产及其可以形成的各种工业产品。丁二酸是一种重要的商业产品,也是工业上重要化合物的前体^[8]。

目前,在丁二酸的工业生产过程中,主要有电化学法^[9]、生物酶催化发酵法^[10]与顺酐加氢法^[11]等生产方法。上述生产工艺中结晶工艺均为关键工段,但是受一系列化学环境因素(温度、时间、溶剂等)干扰,导致晶体结晶度与晶体结构波动,严重影响丁二酸的结晶效率^[12]。

基于此,本文通过X射线衍射表征验证了丁二酸晶体的高结晶度,通过光学显微测试探究了晶体的成核生长过程。同时,为了获得丁二酸结晶过程中动力学基础数据,研究了过饱和度对诱导期的影响,结合实验数据计算固-液界面张力 γ 。通过等温晶种实验测试丁二酸的结晶生长动力学数据,分析了溶液过饱和度随时间的变化曲线。通过结晶过程

收稿日期:2026-01-13;修回日期:2026-03-13

基金项目:中国石化重点科技项目(YK23002)

作者简介:朱化雷(1992-),男,硕士,助理研究员,研究方向为轻烃综合利用,zhuahualei.fshy@sinopec.com;李澜鹏(1982-),男,博士,研究员,研究方向为生物制造、生物化工与精细化工,通讯联系人,lilanpeng.fshy@sinopec.com。

模拟实验,构建了丁二酸结晶二次成核动力学研究体系。所获得的高质量参数为丁二酸结晶装置的放大设计提供了重要依据。

1 材料与试剂

1.1 材料

丁二酸(分析纯, $\geq 99.5\%$, 上海麦克林生化科技股份有限公司)、水(实验室纯水机制备)。

1.2 仪器及软件

日本理学 Rigaku SmartLab SE 型 X 射线粉末衍射仪,采用 Cu 靶 K_{α} 线进行测试, $\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$, 管电压、管电流分别为 40 kV、40 mA,扫描范围: $5 \sim 70^\circ$,步长 0.015° 。此外,还采用 Easy Viewer 100 System 型在线颗粒成像分析仪(瑞士梅特勒托利多集团)、Easymax 402 型全自动化学合成反应器(瑞士梅特勒托利多集团)、原位反应分析与 ReactIR 45 型傅里叶变换红外光谱(FT-IR)仪(瑞士梅特勒托利多集团)、ParticleTrack G600B 型聚焦光束反射测量仪(瑞士梅特勒托利多集团)、PB3002-1 型电子分析天平(瑞士梅特勒托利多集团)、i-Pure Pro 2 型智能型超纯水系统(杭州泽南科技有限公司)、BT-2900LD 型干式激光粒度仪(丹东百特)。实验所用软件: DynoChem 6。

2 实验方法

2.1 丁二酸浓度的分析方法

先前研究^[13]中已建立了通过傅里叶变换红外光谱(ATR-FTIR)原位分析丁二酸水溶液浓度的方法,对丁二酸溶液进行原位 ATR-FTIR 扫描^[14],即可通过设备配套软件 iC IR 分析丁二酸溶液浓度。具体采集方法如下:扫描波数范围: $650 \sim 2\ 000\ \text{cm}^{-1}$,分辨率 $8\ \text{cm}^{-1}$,离线扫描 128 次,在线扫描间隔 10 s。

2.2 样品粒度分析方法与颗粒数密度计算

使用 BT-2900LD 型激光粒度分析仪测量晶体颗粒的粒度和数量分布。每个通道中颗粒的体积分数可以通过粒径分析获得,晶体颗粒数密度按式(1)计算^[15]:

$$n_i = (M_T \omega_i) / (\bar{L}_i^3 \Delta L_i K_v \rho_c) \quad (1)$$

式中, n_i 为第 i 个粒径范围内的粒子数密度; ω_i 为第 i 个粒度区间内颗粒的体积分数占颗粒总数的比例; \bar{L}_i 为第 i 个区间内的平均粒径, μm ; ΔL_i 为第 i 个粒子数区间的范围,也称为通道宽度, μm ; M_T 为体系悬浮密度, g/mL ; K_v 为体积形状因子; ρ_c 为丁二酸的晶体密度,值为 $1.572\ \text{g/cm}^3$ 。

2.3 丁二酸诱导期测定

根据实验需测的一系列过饱和度 $S(S = C/C_0, C$ 是溶质的浓度, C_0 是溶质的溶解度),在反应釜中精确配制丁二酸过饱和溶液,并计算该浓度对应的饱和温度。设置搅拌转速(400 r/min)使丁二酸固体充分悬浮,调节温度高于饱和温度 10°C 并保温 30 min,使溶质全部溶解。开启聚焦光束反射测量仪(FBRM)系统检测溶液中微粒数量,以 $1.5\ \text{K/min}$ 的冷却速率快速降温至实验温度(30°C 、 40°C),当温度到达设定值时开始计时,当 FBRM 系统检测到微粒数量增加则说明有晶核生成,记录晶核生成的时间,从降温结束到晶核生成的这段时间即为结晶诱导期^[16]。同一条件进行 3 次重复实验以降低误差。

2.4 等温晶种实验

等温晶种实验用于确定丁二酸过饱和度的变化曲线。实验前测量晶种的粒度分布。在 Easymax 402 反应器中,按照待测温度 T_0 下过饱和度 $S = 1.1$ 配制丁二酸溶液。在 400 r/min 的搅拌速率下,首先将温度升至高于待测温度 10°C 并保持 30 min。然后,以 $1.5\ \text{K/min}$ 的冷却速率将温度降低到设定的晶体生长温度,并保温。最后,加入一定量的晶种,该晶种已预先在晶体生长温度下预热。开始计时,通过 ATR-FTIR 原位分析溶液液相中丁二酸的浓度^[17]。

2.5 结晶工艺模拟实验

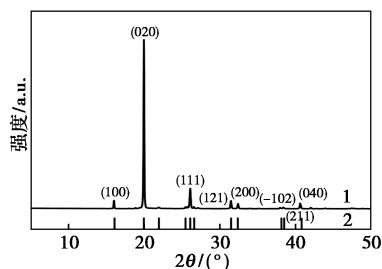
在 Easymax 402 反应釜中,按照 50°C 下过饱和度 $S = 1.1$ 配制丁二酸溶液,在搅拌速率为 400 r/min 条件下,先升温到 60°C 保持 30 min 使丁二酸充分溶解,再以 $1.5\ \text{K/min}$ 的冷却速率降温到 50°C ,温度平稳后加入 5 g 晶种,保温陈化 30 min,而后以 $20\ \text{K/h}$ 的降温速率降温至 30°C ,降温结束后再保温陈化 30 min,其间通过 ATR-FTIR 原位分析溶液液相中丁二酸的浓度。实验结束后将晶体过滤并干燥,分析产品晶体粒度分布^[18]。

3 结果与讨论

3.1 丁二酸物相结构谱图

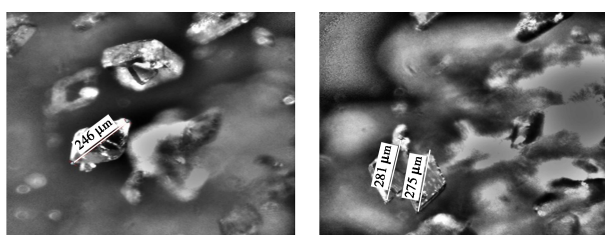
将丁二酸过饱和溶液在低温下逐渐冷却结晶,洗涤干燥后获取了丁二酸晶体粉末。通过 X 射线粉末衍射仪(XRD)测试了丁二酸的晶体结构谱图(图 1),XRD 谱图结果表明丁二酸晶体具有明确的晶体结构,能够与标准卡片(PDF—2 2026)一一对应,其中(020)晶面的衍射峰强度远高于其他晶面,

进一步验证了丁二酸晶体具有优良的结晶性。通过在线颗粒成像分析仪显示了丁二酸在逐渐结晶过程中的晶体生长过程。图 2 显微成像结果中,丁二酸晶体由小及大的按取向生长,晶体粒径逐渐增长至 246、281、495 μm,形成了良好的菱型晶态化合物。



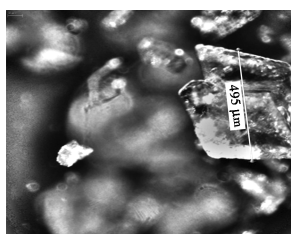
1—丁二酸晶体粉末;2—丁二酸(PDF—2 2026)

图 1 丁二酸 XRD 谱图



(a) 5 min 结晶显微成像

(b) 10 min 结晶显微成像



(c) 20 min 结晶显微成像

图 2 丁二酸结晶过程中的显微成像

3.2 丁二酸诱导期测定及关联拟合

先前研究^[13]中已完成丁二酸溶解度的测定,并选用 Apelblat 方程进行溶解度与温度关联,关联式为(2)。

$$\ln x_1 = 9.0072 - 4.0060925/T + 0.00291nT \quad (2)$$

式中, x_1 为溶质在溶液中的摩尔分数, mol/mol; T 为温度, K。

经验公式指出成核诱导期和成核速率成反比。结合球状晶核在 3D 经典成核理论中的成核速率根据式(3)得出:

$$J = A \exp\left[\frac{-16\pi\gamma^3 V^2}{3k_B^3 T^3 \ln^2 S} \right] \quad (3)$$

可知诱导期 t_{ind} 与过饱和度 S 之间的关系如式(4)所示:

$$\ln t_{ind} = \varphi + \frac{16\pi\gamma^3 V^2}{3k_B^3 T^3 \ln^2 S} = \alpha \ln^{-2} S + \varphi \quad (4)$$

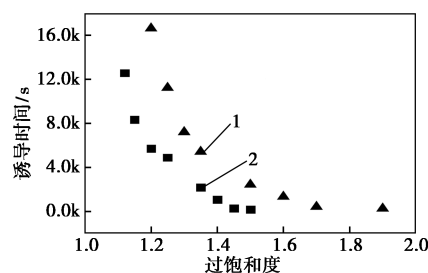
式中, S 为过饱和度 ($S=C/C_0$, C 是溶质的浓度, C_0 是溶质的溶解度); V 为分子体积, m^3 ; k_B 为 Boltzmann 常数, $1.380649 \times 10^{-23} J/K$; γ 为固-液界面张力, mJ/m^2 ; T 为热力学温度, K; φ 为截距, 为常数。式(4)表明,在一定温度下, $\ln t_{ind}$ 和 $\ln^{-2} S$ 的关系为线性关系。斜率 α 通过式(5)求出:

$$\alpha = (16\pi\gamma^3 V^2)/(3k_B^3 T^3) \quad (5)$$

由式(5)可推导出,在一定的温度和溶剂组成下,体系的固-液界面张力 γ 表达式,见式(6):

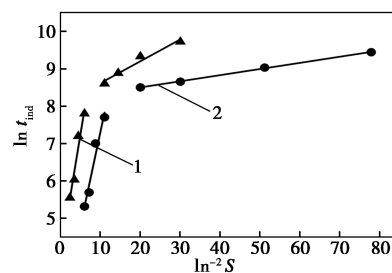
$$\gamma = [(3\alpha k_B^3 T^3)/(16\pi V^2)]^{1/3} \quad (6)$$

图 3 展示了水性体系中丁二酸的诱导时间 (t_{ind}) 与过饱和度 (S) 之间的关系。图 4 展示了在 30℃ 和 40℃ 下丁二酸在水中的诱导期数据拟合结果。从图中可以看出, $\ln t_{ind}$ 与 $\ln^2 S$ 之间的关系由两段直线构成,直线的不同斜率对应不同的成核机制。过饱和度较大时斜率较大,表明该条件下初级成核速率显著加快,主要由均相成核机制主导;而过饱和度较低时斜率较小,成核过程主要是由非均相成核机制驱动。两种成核机制之间的过饱和度临界值大致位于 1.35 ~ 1.50 (30℃) 和 1.25 ~ 1.35 (40℃)。结合式(5),从图 4 中可分别获得低过饱和度和高过饱和度下的斜率 α 和截距 φ ,进而计算出丁二酸在 30℃ 和 40℃ 下的固液界面张力 γ ,结果见表 1。固液界面张力是影响晶体成核和生长过程的重要因素,固液界面张力越小,溶质越易结晶。根据表 1,



1—30℃;2—40℃

图 3 丁二酸在水体系中 t_{ind} 和 S 的关系



1—30℃;2—40℃

图 4 丁二酸在水体系中 $\ln t_{ind}$ 和 $\ln^2 S$ 的关系

表1 丁二酸在30℃、40℃下水中结晶诱导期的拟合参数

T/℃	低过饱和度			高过饱和度		
	α	φ	$\gamma/(\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2})$	α	φ	$\gamma/(\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2})$
30	8.026	0.0584	0.0131	3.943	0.651	0.0104
40	8.168	0.0164	0.0136	2.254	0.502	0.0089

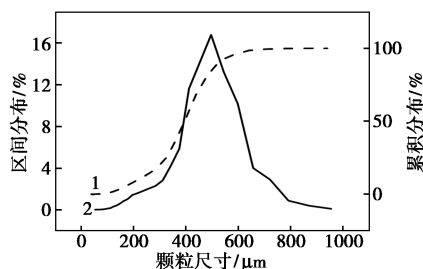
注:T为温度, α 为斜率, φ 为截距, γ 为固液界面张力。

丁二酸在30℃和40℃下的固液界面张力 γ 值在低过饱和度区域非常接近,而在高过饱和度区域,表面张力与温度呈负相关,表明丁二酸在所选高温下的成核难度较低。

3.3 丁二酸结晶动力学

3.3.1 丁二酸晶种

晶种的粒度分布如图5所示,晶种粒径分布特征为: $D_{10}=262.6\ \mu\text{m}$ 、 $D_{50}=468.6\ \mu\text{m}$ 、 $D_{90}=616.7\ \mu\text{m}$ 。



1—累积分布;2—区间分布

图5 丁二酸晶种粒径分布

3.3.2 晶体生长类型判定

根据晶体生长速率与晶体粒径之间的关系,可判定晶体生长类型为粒度无关生长或粒度相关生长。晶粒尺寸无关生长是指遵循 ΔL 定律的晶体生长。取丁二酸晶体样品,绘制 $\ln n_i - L_i$ 图,确定晶体生长模型。典型的 $\ln n_i - L_i$ 关系如图6所示。

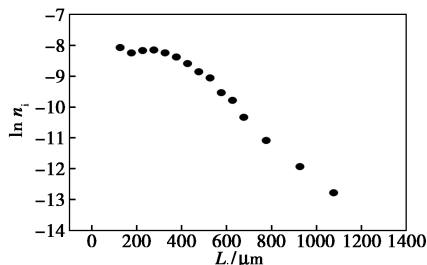


图6 颗粒数密度与粒度关系

由图6可知 $\ln n_i$ 与 L_i 接近线性关系,由此可得丁二酸-水体系中的晶体生长为粒度无关模型。

3.3.3 丁二酸二次成核与生长动力学

二次成核速率经验方程如式(7)所示:

$$B_s = K_b M_T^l N^l S^b \quad (7)$$

式中, B_s 为二次成核速率,个/($\text{m}^3\cdot\text{s}$); K_b 为二次成核速率常数; M_T 为晶浆悬浮密度, g/mL ; N 为搅拌速率, r/min ; S 为过饱和度; J, l, b 为相应的二次成核指数。

先前已判定丁二酸晶体生长类型符合粒度无关生长规律,晶体生长动力学经验方程如式(8)所示:

$$G = k \exp(-E_a/RT) S^g \quad (8)$$

式中, G 为线性生长速率, m/s ; k 为生长速率常数; g 为结晶生长指数; E_a 为活化能, J/mol ; R 为普适气体常数,值为 $8.314\ \text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; S 为过饱和度。

在30、40、50℃下,以初始过饱和度 $S=1.1$ 进行等温晶种实验,结果见图7。

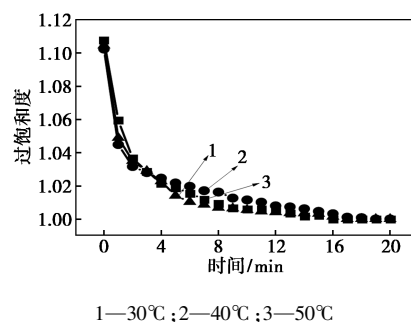


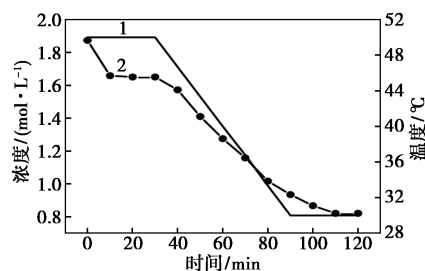
图7 间歇晶种等温实验过饱和度-时间关系

使用DynoChem 6软件中DynoChem Cooling and Antisolvent Crystallization Toolbox 5.0.14工具箱,导入间歇晶种等温实验结果,拟合计算得晶体生长速率方程参数 $k=1.108\times 10^{-7}$; $E_a=7455\ \text{J/mol}$; $g=1.835$ 。

$$G = 1.108 \times 10^{-7} \exp(-7455/RT) S^{1.835} \quad (9)$$

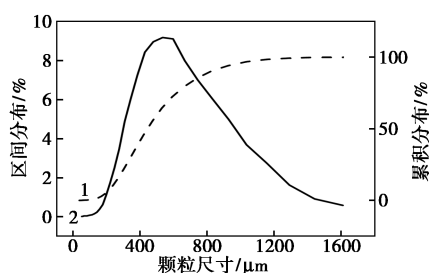
从生长速率方程可以看出,丁二酸晶体的生长速率与过饱和度、结晶温度正相关。温度与生长速率之间的比例关系间接表明丁二酸晶体的生长过程是一个吸热过程^[19]。

结晶工艺模拟实验的温度-浓度-时间曲线见图8,产品晶体粒度分布见图9,产品粒径分布数据



1—温度-时间曲线;2—浓度-时间曲线

图8 丁二酸结晶工艺模拟实验温度-浓度-时间关系



1—粒径累计分布;2—粒径区间分布

图 9 结晶工艺模拟实验产品粒径分布

$D_{10} = 286.1 \mu\text{m}$; $D_{50} = 528.7 \mu\text{m}$; $D_{90} = 970.1 \mu\text{m}$ 。将实验过程数据与粒径分布数据导入 DynoChem Cooling and Antisolvent Crystallization Toolbox 5.0.14 工具箱,拟合计算得到二次成核速率方程参数 $K_b = 2.387 \times 10^3$; $J = 1.0$; $l = 0.4$; $b = 3.0$ 。

$$B_s = 2.387 \times 10^3 M_T^{1.0} N^{0.4} S^{3.0} \quad (10)$$

由晶体二次成核速率方程可知^[20],晶体的二次成核速率与搅拌强度、过饱和度和悬浮液密度正相关。其中过饱和度的指数项数值最大,在三者中对晶体成核速率的影响更为突出。提升过饱和度可增加系统的成核推动力和成核速率。晶体的成核速率和生长速率都与过饱和度有关。低过饱和度更有利于晶体生长,表明降低结晶冷却速率有利于生产粒径较大的晶体。

4 结论

综上所述,过饱和丁二酸溶液在低温下逐渐形成菱面体晶体的定向生长,多尺度相结构表征证实菱面体晶具有良好的结晶性。同时,本研究测定了丁二酸溶液结晶诱导期、二次成核速率、生长速率等一系列动力学数据,反映出丁二酸在高温下成核难度更低,晶种粒度分布更集中。晶体的生长速率与过饱和度、结晶温度正相关,表明丁二酸晶体的生长过程是一个吸热过程。晶体的二次成核速率受过饱和度影响更为显著,低过饱和度更有利于晶体生长,降低结晶冷却速率有利于生产粒径较大的晶体。

参考文献

- [1] 戴广林,刘勇.国内丁二酸行业现状及未来趋势浅析[J].化学工业,2023,41(2):1-5,9.
- [2] 吕清林,赵响宇,房畅,等.丁二酸酐水解热力学探究[J].当代

化工,2024,53(6):1399-1402.

- [3] 陈双陆,苏志芳,王玉海.不同结构有机成核剂对聚丁二酸丁二醇酯结晶的影响[J].广东化工,2018,45(18):1-2,13.
- [4] 陈航,李涛.丁二酸搅拌式结晶釜设计及 CFD 模拟[J].现代化工,2025,45(3):245-248.
- [5] Zhong Y, Gu J, Shang C, et al. Sustainable succinic acid production from lignocellulosic hydrolysates by engineered strains of *Yarrowia lipolytica* at low pH[J]. *Bioresource Technology*, 2024, 408(6): 131-133.
- [6] Santana M B, Gama F A, Pereira I O, et al. Harnessing tobacco stem biomass for eco-friendly xylo-oligomers production via hydrothermal treatment and succinic acid via fermentation[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2024, 456(2): 142-145.
- [7] Cheng K K, Zhao X B, Zeng J, et al. Biotechnological production of succinic acid: Current state and perspectives[J]. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2012, 6(3): 302-305.
- [8] Wu Q, Wu J, Wang J, et al. Cocrystal phase diagrams for systems formed by succinic acid, fumaric acid, and benzoic acid in ethanol with tebuconazole[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2024, 69(6): 400-403.
- [9] 郑纪兴,周博,王雪野,等.基于电化学结晶耦合膜过滤技术的污泥消化液磷资源化中试研究[J].水处理技术,2025,51(10): 280-286.
- [10] 黄楚明,江娜,黄楚佳.微生物发酵法生产化妆品多糖类原料的关键技术[J].中国洗涤用品工业,2025,(11):99-100.
- [11] 房畅,吕清林,韩冰,等.顺酐加氢催化剂的研究进展[J].石油化工,2023,52(5):720-727.
- [12] 陈丽.丁二酸生产技术的比较[J].河南化工,2021,38(4):15-16,20.
- [13] 朱化雷,吕清林,包洪洲,等.丁二酸的溶解度与介稳区测定及关联[J].石油化工,2025,54(9):1272-1277.
- [14] 张健,邹积鑫.衰减全反射傅里叶变换红外光谱技术在皮革研究中的应用进展[J].理化检验-化学分册,2025,61(11):1379-1388.
- [15] 王静康.化学工程手册-结晶[M].北京:化学工业出版社,2002:9-13.
- [16] 张晓燕,李世民.混合二元酸中丁二酸的分离提纯[J].河南化工,2019,36(7):19-21.
- [17] 王海辉,周新圆,鲁媛媛,等.五氯硝基苯在两种溶剂中溶解度与过饱和度曲线的测量与分析[J].伊犁师范学院学报(自然科学版),2017,11(2):22-26.
- [18] 张磊磊,田昌,张世玮,等.一水合柠檬酸结晶过程中晶体颗粒在线测量研究[J].化学研究,2022,33(6):488-494.
- [19] 于秋硕,李晓锐,乔小艳,等.表面活性剂对丁二酸冷却结晶中聚结的抑制[J].化学反应工程与工艺,2017,33(2):187-192.
- [20] 王云生,沙作良,武首香,等.晶体粒径对碰撞成核的影响[J].化学工程,2010,38(1):22-25. ■