

氧芴溶解度参数的模拟计算及氧芴的提纯工艺研究

王庚亮¹,熊道陵^{1*},熊涓²,杨金鑫¹,许光辉¹,陈玉娟¹,葛慧凌¹,

(1. 江西理工大学冶金与化学工程学院,江西赣州 341000;

2. 中南大学湘雅医学院,湖南长沙 410000)

摘要:采用 Materials Studio 软件,通过构建氧芴、芴、萘的分子模型,优化模型,建立周期性盒子,优化盒子,分子动力学计算,模拟计算出三者的溶解度参数分别为 21.256、23.055、20.302。根据“相似相溶”的原理筛选出与氧芴溶解度参数相近的试剂无水乙醇、正丙醇、正丁醇、二甲苯、溶剂 E 作为提纯氧芴的溶剂,在一定的结晶条件下,用这 5 种试剂分别对氧芴进行洗涤提纯,从中优选出溶剂 E 作为提纯氧芴的合适溶剂。研究了不同结晶条件对氧芴产品质量分数和收率的影响,最终确定出较为合适的氧芴提纯工艺参数:氧芴与溶剂 E 质量配比为 1,搅拌时间 20 min,洗涤温度 20℃,重复洗涤 2 次。由此可以将氧芴质量分数由 81.74% 提纯至 99.10%。

关键词:氧芴;溶解度参数;提纯

中图分类号:TQ53

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)07-0153-04

Simulated calculation of solubility parameters and purification of dibenzofuran

WANG Geng-liang¹, XIONG Dao-ling^{1*}, XIONG Wu², YANG Jin-xin¹, XU Guang-hui¹,
CHEN Yu-juan¹, GE Hui-ling¹

(1. School of Materials and Chemical Engineering, Jiangxi University of Science & Technology, Ganzhou 341000, China; 2. Xiangya School of Medicine, Central South University, Changsha 410000, China)

Abstract: With Materials Studio software, the solubility parameters of dibenzofuran, fluorine, acenaphthene are calculated by constructing and optimizing molecular model, establishing and optimizing periodic box and calculating molecular dynamics. The solubility parameters are 21.256, 23.055, 20.302, respectively. According to the principle of “similar dissolves”, anhydrous ethanol, *n*-propanol, *n*-butanol, xylene, solvent E are selected as purifying solvent of dibenzofuran. Under the specific conditions of crystallization, solvent E can be determined as the optimal extractant by purifying dibenzofuran with the five kinds of reagents. The effects of different crystallization conditions on the purity and yield of dibenzofuran product are studied. The suitable purification process parameters of dibenzofuran are eventually determined as follows: 1:1 of the ratio of dibenzofuran and solvent E, 20 minutes of stirring time, 20℃ of washing temperature and 2 of washing times. The purity of dibenzofuran can be improved from 81.74% to 99.10%.

Key words: dibenzofuran; solubility parameters; purification

氧芴为洗油中含量较多的组分,目前国内对洗油产品中的组分开发利用仅限于少量的几种物质,研究利用洗油中某些组分的新高端材料技术只是掌握在少量国家手里,如日本、德国、美国。

氧芴为白色或浅黄色晶体,带蓝色荧光,属于极性分子,具有环氧结构,较易溶于醇类、醚类物质^[1]。用于医药、消毒剂、防腐剂、染料、合成树脂及高温润滑剂等的原料,也在动物药物、材料方面具有重要的用途。

Eduardo 等^[2]研究了利用超临界流体对氧芴进行提纯,张连斌^[3]研究了利用乙醇作为超临界抽提萃取溶剂,但运用超临界萃取增加了氧芴提纯成本,

并且萃取效果也不是很理想。目前有关氧芴的提纯方法可供参考的很少,对充分综合利用氧芴资源不利。本文中首先运用计算机软件模拟计算出氧芴、芴、萘的溶解度参数,从常见试剂中筛选出与氧芴溶解度参数相近的试剂作为提纯用溶剂,通过改变结晶条件确定出合适的氧芴提纯工艺参数。这对实现洗油资源的充分利用有着重要的意义。

1 实验仪器与试剂

气相色谱仪 Agilent6890N + 5973i, ALC-2104 型电子分析天平,恒温干燥箱 WHL-25,循环水真空泵 SHB-III, JJ-1 型精密电动搅拌器。

收稿日期:2014-02-20

基金项目:国家自然科学基金项目(51364014);江西省科技厅项目(2013BBG70003);2013年江西省级大学生创新创业训练计划项目(201310407037,201310407057)

作者简介:王庚亮(1986-),男,硕士生;熊道陵,男,(1965-),博士,教授,从事再生资源综合利用研究,通讯联系人,0797-8312471, dlxiongcs@163.com。

实验所用溶剂乙醇、正丙醇、正丁醇、二甲苯、溶剂 E 均为质量分数在 99.5% 以上的市售分析纯试剂。氧芴原料为山西某化工公司提供,其中含有氧芴 81.74%、芴 3.16%、萘 12.81%,其他组分共计含量为 2.29% (均为质量分数)。

2 氧芴提纯溶剂的筛选

Hildebrand 等^[4]、孙志娟等^[5]提出溶解度参数的概念是表征简单液体分子之间相互作用强度的热力学重要参数,是衡量物质相溶性的一项物理常数。可以根据“溶解度参数相近”原则,不需要做实验研究就可以预见性地评价溶剂的溶解性能,选择溶剂进行溶剂提纯工艺的研究。目前在溶剂重结晶方面的相关理论还不够完善,使得选择溶剂时具有盲目性,溶解度参数对物质之间的相溶性提供了指导意义^[6]。

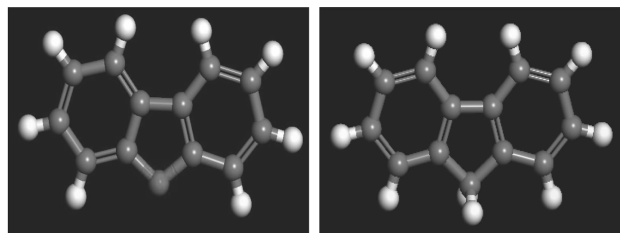
在实际应用中,某些物质进行实验测定物质的溶解度参数不够经济,因此一些研究者^[7-8]利用计算机将所需研究的目标物质进行分子动力学仿真模拟计算,后经过实验验证模拟的数据与实验中测得的数据差异很小,夏庆等^[9]模拟计算了正戊烷、甲苯、乙醇等 17 种极性或者非极性溶剂溶解度参数,与实验所得结果吻合度高。

在计算溶解度参数过程中可以运用 Materials Studio 软件的 Materials Visualizer、Discover、COMPASS、Amorphous Cell 模块对氧芴、芴、萘溶解度参数进行计算。

(1) 构建分子模型

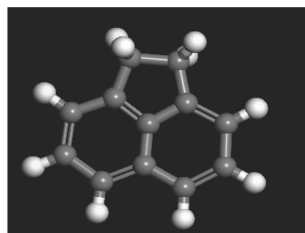
利用 Visualizer 模块根据氧芴、芴、萘结构式用

手动的方式建立分子模型如图 1。



(a) 氧芴分子模型

(b) 芴分子模型



(c) 萘分子模型

图 1 构建分子模型图

(2) 优化模型

利用 Discover 模块的 Minimize 部分对建好的分子模型进行能量最小化处理,得到能量最小化的结构。方法选择 Smart Minimize,力场选择 Compass,计算步数设定为 5 000。

(3) 建立周期性盒子

利用步骤(2)中能量最小化后输出的分子模型,在 Amorphous Cell 模块中的 Construction 程序下建立盒子。氧芴、芴、萘的温度都设置为 298 K,分子数都为 50,力场都选择 Compass,都使用周期性边界条件。氧芴、芴、萘的密度分别设置为 1.203、1.073、1.024 g/cm³,构建出来的盒子模型如图 2。

(上接第 152 页)

参考文献

[1] 阮家林,葛水福.煤层气制液化天然气工艺方案探讨[J]. 煤气与热力,2011,31(8):14-18.

[2] 刘闯,于京春,齐明,等.煤层气利用技术方案研究[J]. 煤气与热力,2006,25(9):62-64.

[3] 周军,李晓平,李娜,等.煤层气地面集输系统管流分析[J]. 石油矿场机械,2013,(6):6-10.

[4] 万宇飞,邓晓伟,程涛,等.不同含碳量天然气脱碳方案选择[J]. 油气田环境保护,2013,23(3):56-58.

[5] 王长元,令狐磊.低浓度煤层气脱碳工艺模拟研究[J]. 矿业安全与环保,2013,39(6):4-6.

[6] Chang H, Shih C M. Simulation and optimization for power plant flue gas CO₂ absorption-stripping systems[J]. Separation Science and Technology,2005,40(4):877-909.

[7] 李士富.油气处理工艺及计算[M].北京:中国石化出版社,2010.

[8] 王遇冬.天然气处理原理与工艺[M].北京:中国石化出版社,2007.

[9] 万宇飞,邓道明,刘人玮,等.利用系统压差膨胀液化天然气流程模拟[J]. 天然气与石油,2013,31(4):33-36.

[10] 范庆虎,李红艳,尹全森,等.低浓度煤层气液化技术及其应用[J]. 天然气工业,2008,28(3):117-120.

[11] 庄荣,梁海文.燃煤电厂醇胺吸收法脱碳系统流程的模拟及优化[J]. 华电技术,2010,32(10):21-24.

[12] 胡楠,胡世杰,蒋皓,等.煤层气田地面集输方式以及增压方式优化[J]. 煤气与热力,2011,31(9):6-9.

[13] 冯叔初,郭揆常.油气集输与矿场加工[M].东营:中国石油大学出版社,2006.

[14] 孙剑,夏剑忠,施云海. MDEA-MEA 混合醇胺脱硫脱碳的模拟计算[J]. 化学反应工程与工艺,2007,23(3):279-283. ■

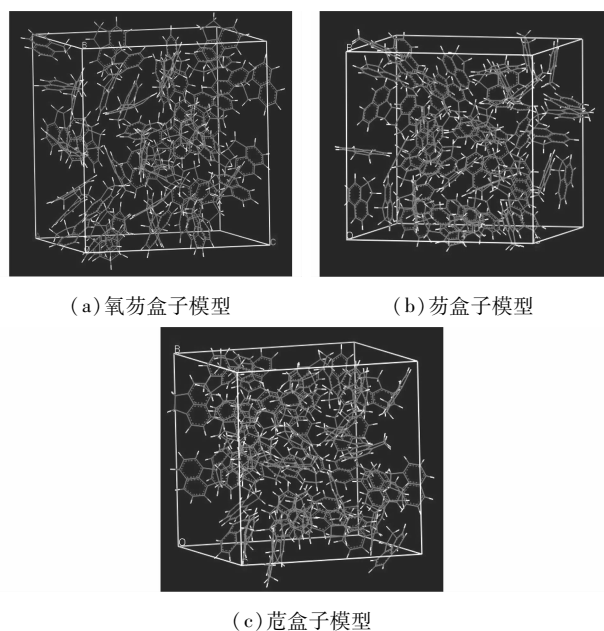


图2 建立的盒子模型

(4) 优化盒子

利用 Discover 模块中的 Minimize 部分对建好的盒子进行最小能量化处理。参数设置与步骤(2)相同。

(5) 分子动力学计算

利用 Discover 模块中的 Dynamic 部分对步骤(4)最小能量化处理后的盒子进行分子动力学计算。模拟采用 NVT 正则系综,温度设置为 298 K,控温方式选择 Andersen 方法,力场选择 Compass,步长设置为 1 fs,总时间设置为 30 ps。

(6) 计算溶解度参数

利用 Forcite 模块 Calculation 部分来计算得到溶解度参数。计算任务选择 Cohesive Energy Density,力场选择 Compass。由此计算得到的氧芴、芴、芴的溶解度参数分别为 21.256、23.055、20.302 (J/cm^3)^{1/2}。

在提纯氧芴的过程中,所选溶剂的溶解度参数应与氧芴的溶解度参数相近,根据溶剂的选用原则,本研究选择了无水乙醇、正丙醇、正丁醇、二甲苯、溶剂 E 作为提纯用溶剂,其溶解度参数见表 1。

表1 溶剂的溶解度参数 δ

溶剂种类	无水乙醇	正丙醇	正丁醇	二甲苯	溶剂 E
$\delta/(\text{J}\cdot\text{cm}^{-3})^{1/2}$	26.0 ~ 26.5	24.4 ~ 24.5	23.1 ~ 23.3	17.9 ~ 18.4	16.0 ~ 21.6

3 氧芴溶剂提纯工艺研究

3.1 溶剂的影响

实验中采用乙醇、正丙醇、正丁醇、二甲苯、溶剂

E 对氧芴进行溶剂洗涤,氧芴原料与溶剂质量配比为 1,洗涤温度为 20℃,搅拌速度 200 r/min,洗涤时间为 20 min。由表 2 可见,氧芴在上述 5 种溶剂中质量分数均有所提高,但是在溶剂 E 中提高幅度比其他 4 种溶剂大,氧芴原料在溶剂 E 中经过 1 次洗涤质量分数和收率分别达到 93.89% 和 90.17%,同时进一步反映了溶剂 E 是提纯氧芴较为合适的溶剂。

表2 溶剂对氧芴质量分数与收率的影响

溶剂	原料/g	溶剂/g	过滤干燥后/g	质量分数/%	收率/%
乙醇	20.00	20.00	15.22	90.17	83.95
正丙醇	20.00	20.00	16.58	85.32	86.55
正丁醇	20.00	20.00	15.66	86.11	82.51
二甲苯	20.00	20.00	13.48	85.55	70.56
溶剂 E	20.00	20.00	15.70	93.89	90.17

3.2 氧芴与溶剂质量配比的影响

实验中洗涤温度为 20℃,搅拌速度 200 r/min,洗涤时间为 20 min,改变氧芴与溶剂 E 的质量配比。由表 3 可以看出氧芴与溶剂 E 的质量配比越小,氧芴质量分数提高越多,收率减小,由于溶剂量越多溶解杂质也越多,质量配比超过 2:3 时溶剂的质量分数不再提高,溶剂溶解氧芴的量增大。在保

表3 质量配比(氧芴/溶剂 E)对氧芴质量分数和收率的影响

质量配比	原料/g	溶剂/g	过滤干燥后/g	质量分数/%	收率/%
2:1	20.00	20.00	17.27	90.17	94.95
1:1	20.00	20.00	16.10	94.55	92.80
2:3	20.00	20.00	15.53	95.06	90.01
1:2	20.00	20.00	14.98	94.42	86.22

证氧芴经过洗涤后有较高的质量分数和收率的情况下选择质量配比为 1:1 比较适宜。

3.3 洗涤时间的影响

实验中洗涤温度为 20℃,搅拌速度 200 r/min,氧芴与溶剂的质量配比为 1,改变洗涤时间。从表 4 中看出氧芴在溶剂 E 中的质量分数与收率随洗涤时间变化不大,故确定氧芴提纯时间为 20 min。

表4 溶剂 E 中洗涤时间对氧芴质量分数和收率的影响

时间/min	原料/g	溶剂/g	过滤干燥后/g	质量分数/%	收率/%
20	20.00	20.00	16.05	94.55	92.80
40	20.00	20.00	15.92	94.58	92.10
60	20.00	20.00	15.87	94.56	91.79
80	20.00	20.00	15.83	94.55	91.54

3.4 反应温度的影响

实验中搅拌速度 200 r/min, 氧芴与溶剂的质量配比为 1, 洗涤时间为 20 min, 改变洗涤温度。从表 5 可以看出氧芴在溶剂 E 中质量分数随洗涤温度的升高而提高, 收率则不断下降。20℃ 时质量分数达到 94.55%, 收率为 92.80%, 质量分数和收率均达到较高的要求, 故确定氧芴提纯温度为 20℃。

表 5 溶剂 E 中反应温度对氧芴质量分数和收率的影响

温度/℃	原料/g	溶剂/g	过滤干燥后/g	质量分数/%	收率/%
20	20.00	20.00	16.05	94.55	92.80
30	20.00	20.00	15.33	95.01	89.11
40	20.00	20.00	14.46	96.14	85.01
50	20.00	20.00	13.06	96.77	77.32

3.5 洗涤次数的影响

实验中搅拌速度 200 r/min, 氧芴与溶剂的质量配比为 1, 洗涤时间为 20 min, 洗涤温度为 20℃, 重复洗涤 2 次, 氧芴在溶剂 E 中的质量分数、收率随洗涤次数变化情况见表 6。可以看出, 在重复洗涤 2 次的情况下, 溶剂 E 中氧芴质量分数可以达到 99.10%, 收率为 85.55%, 说明用溶剂 E 洗涤 2 次的效果较为优越。

表 6 溶剂 E 中洗涤次数对氧芴质量分数和收率的影响

次数	原料/g	溶剂/g	过滤干燥后/g	质量分数/%	收率/%
1	20.00	20.00	16.05	94.55	92.80
2	20.00	20.00	14.11	99.10	85.55

4 结论

主要研究了氧芴的提纯工艺, 以质量分数为 81.74% 的氧芴为原料, 在氧芴与溶剂质量配比、温

度、时间、搅拌速度一定的情况下, 分别采用无水乙醇、正丙醇、正丁醇、二甲苯和溶剂 E 5 种溶剂对原料芴进行洗涤, 同样优选出溶剂 E 作为最佳洗涤溶剂。探究了溶剂 E 和无水乙醇作为洗涤溶剂时, 氧芴与溶剂质量配比、搅拌时间、洗涤温度、洗涤次数对氧芴质量分数、收率的影响, 通过比较发现, 采用溶剂 E 洗涤时, 提纯所得氧芴质量分数和收率较高, 搅拌时间对氧芴质量分数和收率的影响不大。最终确定出较为合适的氧芴提纯条件: 氧芴与溶剂 E 配比为 1, 搅拌时间 20 min, 洗涤温度 20℃, 洗涤次数为 2 次。

参考文献

- [1] 何选明, 张连斌, 彭宏杰, 等. 氧芴在超临界乙醇中溶解度的实验研究[J]. 能源环境保护, 2011, 25(6): 21-23.
- [2] Eduardo Pérez, Albertina Cabanas. High-pressure phase equilibria for the binary system carbon dioxide dibenzofuran[J]. J of Supercritical Fluids, 2008, 46(3): 238-244.
- [3] 张连斌. 氧芴超临界抽提工艺与洗油绿色加工研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2011.
- [4] Hildebran D J H, Scott R L. The solubility of nonelectrolytes[M]. 3rd ed. New York: Reinhold, 1950.
- [5] 孙志娟, 张心亚, 黄洪, 等. 溶解度参数的发展及应用[J]. 橡胶工业, 2007, 54(1): 54-58.
- [6] 欧阳福生, 高鹏, 李波. 溶解度参数法在开发不溶性硫磺新型萃取剂中的应用[J]. 华东理工大学学报, 2010, 36(1): 25-29.
- [7] 殷开梁, 徐端钧, 夏庆, 等. 正十六烷凝固过程的分子动力学模拟[J]. 物理化学学报, 2004, 20(3): 302-305.
- [8] Kailiang Yin, Qing Xia, Duanjun Xu, et al. Computer simulation of a gold nanoparticle coated by thiol-terminated hydroquinonyl oligoethers[J]. Macromol Theory Simul, 2003, 12(8): 593-598.
- [9] 夏庆, 殷开梁. 分子动力学模拟计算有机溶剂的溶解度参数[J]. 江苏工业学院学报, 2004, 16(1): 40-42. ■

帝斯曼推出耐候型 Akulon® 聚酰胺 6 品级以取代汽车外饰件的传统喷漆方案

作为全球生命科学与材料科学领先企业, 荷兰皇家帝斯曼集团目前正在全球范围内扩展其玻纤增强 Akulon® 聚酰胺 6 的耐紫外线品级组合。这一产品品级主要用于为汽车外饰件提供良好的外观效果——即使是并未进行喷漆处理的零部件。帝斯曼已于 2014 年 5 月 21 日至 23 日在日本横滨举行的 JSAE 汽车工程展览会上向与会观众推介此类新产品。由于减少了对此类外饰零部件进行喷漆的工序, 帝斯曼在保证产品质量的前提下显著降低了产品的成本。此类新品级尤其适用于外部后视镜基座等形状复杂的部件以及车门把手等零部件。

最初, 帝斯曼推出了 2 种新型 Akulon 聚酰胺 6 品级。第一种最初是为外部后视镜基座设计的产品, 玻璃填充度极高(纤维含量达到 50%), 但依然能够为零部件打造出出色

的产品外观并且具有良好的耐紫外线稳定性。这一品级在多种不同设计中的试验结果显示, 即使是在极为复杂的形状设计中, 这一产品也能保证获得良好的产品外观。第二种品级是针对车门把手开发的产品, 含有 30% 的玻璃纤维增强材料, 尤其适用于采用气体辅助注塑成型技术生产的零部件。

帝斯曼开发此类新产品是基于印度一家领先系统供应商提出的要求。由于需要为一家日本汽车企业生产一款无需喷漆的外部后视镜基座产品, 这家供应商希望获得用于制作该产品的新型材料。该应用领域对帝斯曼的产品研发能力提出了严峻挑战: 新材料必须具有高强度与高刚度(以最大限度地减少振动), 而且无需经过喷漆步骤即可获得持久、优异的表面光洁度。(张文轩)