

Research on the Crystallization Process of Biobased Succinic Acid

Yi Yao^{1,2,3} Jialong Zhang^{1,2,3} Fei Teng^{1,2} Wuyuan Zhang^{1,2} Xiangbin Zeng^{1,2,3}

1. Liaoning Kingfa Biomaterials Co., Ltd., Panjin, Liaoning, 124211, China

2. Kingfa Technology Co., Ltd. Enterprise Technology Center, Guangzhou, Guangdong, 510520, China

3. Zhuhai Kingfa Biomaterials Co., Ltd., Zhuhai, Guangdong, 519050, China

Abstract

Succinic acid is an important C4 platform compound widely used in industries such as food additives, pharmaceuticals, fine chemicals, and degradable polyester synthesis. Biobased succinic acid has developed rapidly due to its abundant raw material sources, low carbon emissions, and sustainable development. It has gradually replaced petroleum based succinic acid as the mainstream product in the market. The production of bio based succinic acid includes multiple processes such as fermentation, separation, and purification. Among them, crystallization is one of the important processes in the production of bio based succinic acid, which has a significant impact on product purity and crystal size, and determines product quality. This article starts from the crystallization mechanism and elaborates on the influencing factors of biobased succinic acid crystallization, aiming to provide reference for the industrial application of this technology.

Keywords

Biobased succinic acid; Low carbon emissions; Sustainable; Crystal; Product purity; Crystal grain size; Mechanism; Industrial application

生物基丁二酸结晶过程研究

姚逸^{1,2,3} 张佳龙^{1,2,3} 滕飞^{1,2} 章无怨^{1,2} 曾祥斌^{1,2,3}

1. 辽宁金发生物材料有限公司, 中国·辽宁 盘锦 124211

2. 金发科技股份有限公司企业技术中心, 中国·广东 广州 510520

3. 珠海金发生物材料有限公司, 中国·广东 珠海 519050

摘 要

丁二酸是一种重要的C4平台化合物, 广泛应用于食品添加、医药、精细化工及降解聚酯合成等行业。生物基丁二酸因其原料来源丰富、碳排放低和发展可持续等特点, 发展迅猛, 已逐步取代石油基丁二酸成为市场的主流产品。生物基丁二酸的制造包括发酵、分离、提纯等多个过程, 其中结晶是生物基丁二酸生产的重要工序之一, 对产品纯度和晶体粒度有显著影响, 决定了产品质量。本文从结晶机理切入, 详细阐述了生物基丁二酸结晶的影响因素, 旨在为该技术的工业化应用提供参考。

关键词

生物基丁二酸; 碳排放低; 可持续; 结晶; 产品纯度; 晶体粒度; 机理; 工业化应用

1 引言

丁二酸, 又称琥珀酸, 是一种附加值很高的化工单体原料, 在食品、医药、精细化工及可降解塑料等领域有广泛的应用^[1]。丁二酸可与液碱、小苏打等碱性物质制备丁二酸钠, 俗称干贝素, 在食品行业可用作调味剂和提鲜剂; 在精细化工行业, 丁二酸可通过酯化、加氢制备 1,4- 丁二醇; 在聚酯合成行业, 丁二酸可与 1,4- 丁二醇、己二酸、对苯二甲酸进行酯化、缩聚制备 PBS、PBSA 和 PBST 等降解塑料。

据预测, 2029 年全球丁二酸的市场规模预计将达到 1.1 亿美元, 未来几年年复合增长率 CAGR 为 5.9%。国内市场可降解塑料潜在市场规模超过 300 万吨, 其中用于生产 PBS 的丁二酸需求量将达 180 多万吨, 市场空间广阔^[2-3]。

丁二酸的合成路线包括化学法和生物法, 化学法作为传统方法, 其生产工艺是以顺酐为原料, 通过化学催化加氢获得丁二酸。近年来, 碳减排的理念备受关注, 化学法存在的能耗高、依赖石化资源等缺点制约了其发展。

不同于化学法, 生物法生产丁二酸的主要原料为可再生生物质资源, 如玉米、红薯和秸秆, 这些农作物来源广泛且价格低廉, 生产工艺绿色环保且碳排放显著降低, 具有更

【作者简介】姚逸 (1994-), 男, 中国安徽宣城人, 硕士, 工程师, 从事生物基材料、生物降解塑料研究。

低的碳足迹^[4]。当下,生物基丁二酸主流技术路线是以玉米淀粉为原材料,经过菌种发酵、分离、提纯、精制等环节制备而得,具有绿色、高效、可持续等优点。不过,与石油基丁二酸相比,目前生物法工艺成本稍高,但产品纯度好。总体来说,生物基丁二酸生产工艺优异,生产成本具有竞争力,更加适应当下国内大力推行的绿色可持续发展战略,更加符合碳达峰与碳中和目标的要求,行业发展前景广阔^[5]。

2 生物基丁二酸结晶过程研究

2.1 结晶机理

结晶是指溶液中的溶质在一定条件下,因分子规律性排列而形成晶体的过程,实际上是溶质从过饱和溶液中析出形成新相的过程,伴随晶核行程与晶体生长^[6]。结晶是一个复杂的传质与传热过程,其诱因通常是物质状态发生转变,液态或气态转变为固态。晶体在生长过程中受多方面影响,如物质的分子结构、热力学性质以及外界条件等。结晶与物质的分子结构密切相关,在液态或气态状态下,物质分子呈无序排列,运动自由度大,当外界条件发生变化,如温度、压力或溶剂挥发等,分子间相互作用发生改变,分子开始呈有序排列,逐渐形成晶体结构^[7]。

从宏观上看,晶体生长可以认为是质量和热量在结晶界面上的传输;从微观上看,则可以看做是原子、分子或其他结晶单元从流体中贴附到晶体界面上的现象。晶体化学成分均一,只有同类分子才能排列成晶体,因此结晶过程具有高选择性。此外,结晶过程具有低成本、设备简单、操作方便等优点^[8]。

2.2 结晶影响因素

生物基丁二酸的生产工艺各有不同,当下主流的生产方式是利用微生物发酵技术首先制备丁二酸发酵液,随后将发酵液经过膜过滤、萃取、离子交换、脱色、絮凝、沉淀和电渗析等纯化方法,制备丁二酸过饱和溶液,再通过降温冷却结晶得到生物基丁二酸晶体。

生物基丁二酸的结晶过程影响着产品的纯度和晶体粒度,其影响因素诸多,包括溶解度、过饱和度、停留时间、搅拌强度、添加晶种、结晶方式以及杂质^[9]。

2.2.1 溶解度

溶解度是物质的物理特性,其定义为在一定温度下,固态物质在 100g 溶剂中达到饱和状态时所溶解的溶质的质量,称为这种物质在这种溶剂中的溶解度。通常来说,溶解度越小,越容易结晶,因此,为了提升结晶效率和收率,应当选择目标物质溶解度随温度变化较大的溶剂,从而在降温过程中减少成核的发生^[10]。以水作为溶剂,丁二酸在高温溶解度大,低温时溶解度小,100℃饱和溶液降温至 30℃可析出 90% 以上的丁二酸。

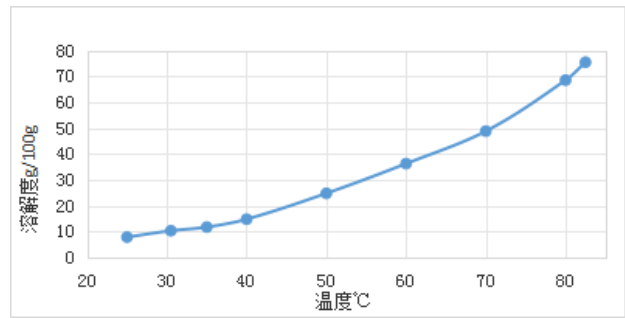


图1 丁二酸在水中的溶解度

2.2.2 过饱和度

在结晶中,过饱和度是一个非常重要的概念。在一定温度和压强下,当溶液中溶质的浓度高于其平衡溶解度时,溶液则处于过饱和态。其影响因素有三,如温度变化、溶质变化和溶剂变化。从热力学角度而言,过饱和溶液中溶质的化学势高于其晶态,而物质都趋向于以更稳定的状态存在,这是结晶能够发生的热力学基础。

过饱和度是推动结晶生长的动力,维持稳定的过饱和度和可以减少成核速率。通过精确控制溶液的浓度和温度变化,可以避免溶液在短时间内达到过饱和状态,从而减少成核的发生。过饱和度影响着结晶的成核速率,成核速率过快会导致晶体尺寸小、数量多且分布不均匀,从而影响最终产品的质量。当丁二酸溶液处于过饱和态,浓度的升高会使得存在的丁二酸分子更多,有利于晶体的形成和生长,原因是当溶液中的溶质达到饱和或过饱和状态时,多余的溶质就会以晶体的形式析出,形成结晶。但如果溶液浓度过高,可能会导致结晶不充分。实验结果表明,在浓度为 30% 时,丁二酸的结晶速率较快,同时也能保证结晶的充分性。

2.2.3 温度

温度的快速变化会导致溶液的过饱和度迅速增加,从而促进成核。通过缓慢降温或升温,可以减少成核的发生。在丁二酸结晶过程中,通过真空环境降低沸点,使溶液在较低的温度下沸腾,从而缓慢降温,减少成核速率^[11]。

温度是影响丁二酸结晶速率的重要因素,通常情况下,温度升高,溶液中的分子热运动加剧,有利于丁二酸分子的聚集。但当温度过高时,可能会出现结晶不充分或出现堆积现象,影响结晶速率。根据实验结果,通常在 26℃ 左右,可以获得较快的结晶速率。

2.2.4 停留时间

停留时间对结晶的影响主要体现在结晶体粒径的大小和产品的纯度。结晶时间越长,产生的结晶体粒径越大,这是因为随着时间的延长,溶液中的溶质有更多的机会形成晶体,从而导致晶体粒径增大。在重结晶过程中,结晶形成较慢时,晶体不易吸留或包夹母液,产品纯度通常较高;而形成较快时,晶体容易吸留或包夹母液,降低晶体的纯度。

2.2.5 搅拌

搅拌会加速丁二酸晶体生长与晶核的形成,其影响因

素主要包括搅拌强度与搅拌速率^[12]。

搅拌强度对成核速率有显著影响。适当的搅拌可以促进晶体的生长,同时避免过高的剪切力导致成核。在丁二酸的结晶过程中,通常需要提供大流量、低剪切的搅拌,有助于控制成核速率。

搅拌速率也是影响丁二酸结晶速率的因素之一。适当的搅拌可以协助溶液中的分子聚集,促进晶体生长。但是如果搅拌速度过大,会破坏晶体的形态,造成丁二酸分子的聚集不充分,导致结晶速率下降。一般来说,200~400r/min的搅拌速度可以获得较佳的结晶效果。

在溶液或悬浮液中,通过搅拌和混合可以使溶质均匀分布在溶剂中,减少结晶核的形成,从而延缓结晶的速度。

2.2.6 杂质

丁二酸溶液中通常包含有机与无机杂质,其中有机杂质包括糖类、杂酸、色素和蛋白等,无机杂质则主要是无机盐。杂质的存在会影响晶体成核与生长,也会改变溶液的过饱和度和溶解度。杂质通过吸附在晶面上,改变溶质固液界面的能量,从而影响晶体的成核和生长速率。杂质的存在会导致溶液的极限过饱和度发生变化,可能是因为盐析效应或化学相互作用引起的溶解度变化,这些变化会影响成核过程和晶体生长。总体来说,杂质会改变晶体和溶液之间界面的滞留层特性,影响溶质形成晶体,影响晶体的外形和生长速度。

2.2.7 晶种的添加

晶种是在结晶过程中用于形成晶核并促进结晶生长的添加物,它可以通过在溶液中加入微小的晶体颗粒来诱导溶质分子在晶格上的定向排列,从而加速结晶过程。晶种能够提供充足的活性位点和表面能,促进溶质分子的有序排列,进而促进结晶的形成。在间歇结晶过程中加入适量的晶种可以控制晶体的粒度分布与晶型。通过温度循环,可以进一步控制晶体的生长,减少细晶的产生。

在沉淀结晶的初期引入晶种诱导成核或抑制初级成核,是结晶的有效手段。晶种对于丁二酸结晶的作用机制包括诱导成核和抑制初级成核,诱导成核指将晶种作为小晶体,能够挤进预定的位置,形成较大的晶体,从而加速结晶过程;抑制初级成核指通过添加晶种,可以在较低的过饱和度下进行沉淀,有利于晶体生长,减少初级成核的发生。添加晶种有助于从溶液中析出结晶或沉淀,晶种通常是被析出物质的小晶体,能够挤进预定的位置,以便形成较大晶体。晶种的粒度分布直接影响着最终产品的粒度分布。通常认为,晶种应当具有更窄的粒度分布,获得晶种最好的办法是借助细晶消除操作或采用超声波起晶等方法制备粒度比较均一的晶种。

晶种可以直接加入,可以用饱和溶液或惰性溶剂分散加入,还可以随着某一反应剂或沉淀剂一起加入。添加晶种时,溶液的初始过饱和度不宜过高,高过饱和度容易导致晶种和二次核的聚结。添加晶种对丁二酸结晶的影响主要体

现在提高结晶速率和改善晶体质量,晶种是连续结晶的关键,其质量和形状将直接影响成品丁二酸的质量。

3 结语

丁二酸作为一种关键的化工原料,在诸多领域展现出广泛的应用价值。随着生物基丁二酸的快速发展,其凭借原料的多样性与可持续性、低碳环保等优势,已成为市场的主导产品。结晶作为生物基丁二酸生产中的核心环节,对产品的纯度和粒度具有决定性影响,进而影响整体质量。本研究通过对丁二酸结晶机理及特性的深入探讨,系统分析了影响结晶的各种因素,如过饱和度、停留时间、搅拌、添加晶种及杂质等,为丁二酸结晶技术的工业化应用奠定了坚实的理论基础。

未来,随着对生物基丁二酸需求的不断增长,优化结晶工艺、提高产品质量将成为该领域的研究热点。通过进一步探索丁二酸结晶过程中的关键控制因素,有望开发出更高效、更环保的结晶技术,以满足市场对高质量生物基丁二酸的需求。同时,加强丁二酸结晶技术的工业化应用研究,推动其在大规模生产中的稳定实施,将为丁二酸在食品、医药及精细化工等领域的广泛应用提供更加坚实的支撑。

参考文献

- [1] 钟驭涛,尚长宇,王言东,等. 利用酵母细胞工厂合成丁二酸的研究进展[J]. 生物工程学报,2024,40(8):2644-2665.
- [2] 李少山,肖刚. 1,4-丁二酸市场与生产技术分析[J]. 合成纤维工业,2023,46(1):63-67,74.
- [3] 张耀,邱晓曼,陈程鹏,等. 生物法制造丁二酸研究进展[J]. 化工学报,2020,71(5):1964-1975.
- [4] 魏世康. 生物发酵法制丁二酸生产工艺的研究与应用[J]. 中国酿造,2014(11):15-19.
- [5] 万屹东,高有军,马江锋. 生物法制备丁二酸的研究及产业化进展[J]. 生物加工过程,2020,18(5):583-591,630.
- [6] 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.
- [7] 王志彦,彭胜,金旺,等. 混合二元酸结晶分离技术研究进展[J]. 煤化工,2023,51(4):24-28.
- [8] 贺良灿. 柠檬酸浓缩液冷却结晶过程实验研究[D]. 天津:天津大学,2010.
- [9] 穆岷,杨海鸥,杨基础. 丁二酸GAS重结晶过程的研究[C]//第三届全国超临界流体技术学术及应用研讨会论文集. 2000.
- [10] 洪怡. 生物基丁二酸结晶分离研究[D]. 江苏:南京工业大学,2013.
- [11] 于秋硕,马晓迅,徐龙. 表面活性剂对丁二酸冷却结晶动力学的影响研究[J]. 高校化学工程学报,2013(6):980-984.
- [12] 孙金泽,张海涛,马宏方,等. 丁二酸结晶釜搅拌结构数值模拟与分析[J]. 现代化工,2024,44(2):233-239,245.
- [13] 钱毓秀. 一种电解合成丁二酸连续式结晶的方法[J]. 安徽科技,2014(3):44-44.