

研究论文

水及杂质积累对粗蒽溶剂结晶精制咔唑的影响

叶翠平, 毋亭亭, 李文英, 郑环, 冯杰

(太原理工大学煤科学与技术教育部与山西省重点实验室, 省部共建国家重点实验室培育基地, 山西 太原 030024)

摘要: 考察了粗蒽结晶分离过程在溶剂循环使用时二甲苯中杂质和乙醇中水的积累对精制咔唑的影响。结果表明, 随着二甲苯循环次数的增加, 原料中的主要杂质萘、菲和蒽在回收二甲苯中逐渐积累, 其中萘的浓度最高可达 $0.35 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$, 滤饼中咔唑的含量降低 2.77% (质量) 左右, 收率降低高达 7.05% (质量)。同时, 母液中杂质的积累使溶剂回收困难, 二甲苯的损失率随着循环次数增加而增加, 由单程实验的 44.75% (体积) 增加到循环 3 次时的 79.17% (体积)。原料中的水分随着溶剂循环在回收溶剂中逐渐积累, 循环使用 3 次后, 乙醇的含水量高达 6.65% (体积)。乙醇含水量在 0~12% (体积) 之间时, 咔唑纯度在 98% (质量) 以上。含水量在 0~6% (体积) 时, 咔唑的相对结晶度随含水量增加从 45.67 % 降到 40.79 %; 含水量为 9% 和 12% 时, 相对结晶度分别为 48.85% 和 48.52%。

关键词: 溶剂结晶; 粗蒽; 水; 杂质; 咔唑

DOI: 10.3969/j.issn.0438-1157.2014.09.027

中图分类号: TQ 522.64

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2014) 09—3505—07

Effect of water and impurity accumulation in reclaimed solvent on crystallization of carbazole from crude anthracene

YE Cuiping, WU Tingting, LI Wenying, ZHENG Huan, FENG Jie

(Key Laboratory of Coal Science and Technology (Taiyuan University of Technology), Ministry of Education and Shanxi Province, Training Base of State Key Laboratory of Coal Science and Technology Jointly Constructed by Shanxi Province and Ministry of Science and Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China)

Abstract: To investigate the effect of water and other impurities in solvents on crystallization of carbazole from crude anthracene, the accumulation amount of impurities in xylene and water in ethanol in the solvent recycling were studied. Results showed that with the increase of xylene recycling, the main impurities in mother solution gradually accumulated in xylene, with the concentration of naphthalene up to $0.35 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ after recycling twice, and the carbazole content in the corresponding filter cake was reduced about 2.77% (mass) and the yield decreased 7.05% (mass). At the same time, the accumulation of impurities makes solvent recovery difficult, and the loss ratio of xylene increased from 44.75% (vol) to 79.17% (vol) after recycling three times. Water was gradually accumulated to 6.65% (vol) in ethanol. The purity of carbazole was higher than 98% (mass) when the water content added was between 0 to 12% (vol). The relative crystallinity of carbazole decreased from 45.67% to 40.79% when added water content is between 0 and 6% (vol) in ethanol; with the added water content of 9% (vol) and 12% (vol) in ethanol, it increased to 48.85% and 48.52%, respectively.

2014-01-16 收到初稿, 2014-04-21 收到修改稿。

联系人: 李文英。第一作者: 叶翠平 (1973—), 女, 博士, 讲师。

基金项目: 国家自然科学基金项目(U1361202); 高等学校博士学科点专项科研基金 (20101402120009, 20121402110016)。

Received date: 2014-01-16.

Corresponding author: LI Wenying, ying@tyut.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (U1361202) and the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education (20101402120009, 20121402110016).

Key words: solvent crystallization method; crude anthracene; water; impurity; carbazole

引 言

溶剂结晶是一个复杂的多相过程,杂质的存在将影响溶液状态^[1-2]、晶体成核^[3]、晶体生长^[4-5]和团聚过程等;水的存在会影响晶体的生长^[6]及粒度分布^[7],进而影响目标产品的质量和收率。如果采用的溶剂体系对产品或杂质的选择性不高,利用溶剂结晶法从组成复杂的混合物中提纯目标化合物时,存在工艺流程长、溶剂使用量大、产品纯度及收率低等问题^[8-9]。因此,实际生产过程都要对母液进行循环,以提高目标产品的收率。由于原料中的一些杂质组分如水分和油类等,在循环过程中会进入母液,将增加分离过程的难度。一方面,使体系的稳定性降低,最终可能出现分层现象;另一方面,使溶剂的溶解能力和选择性下降,产品的质量出现波动,影响生产的正常进行。同时,结晶物中高杂质母液的滞留也是产品质量难以提高的关键因素^[10]。

咔唑是一种重要的含氮芳香杂环化合物,其衍生物表现出许多独特的光电性能及生物活性,可广泛应用于光电材料、医药、农药、颜(染)料和树脂等领域^[11-13]。目前,咔唑主要由煤焦油的重质成分蒽油或粗蒽中提取,国内主要采用溶剂结晶法来生产咔唑,重点研究结晶过程的溶剂选择^[14-15]及工艺条件优化^[15],而杂质对咔唑结晶分离的影响很少涉及。二甲苯是粗蒽精制过程常用的溶剂,而醇类(如乙醇)则常用来洗涤或者重结晶咔唑。粗蒽组成复杂,水及其他组分在溶剂中的存在及积累必然会对咔唑的结晶分离产生影响,结晶过程中溶剂损失严重且容易出现乳化分层现象。水不溶于二甲苯,无法进入回收二甲苯中,但会进入粗蒽精制咔唑过程中使用的其他极性溶剂如 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)和乙醇等。因此,本文以粗蒽为原料,二甲苯和乙醇为溶剂分别进行循环实验,并且以不同含水量的乙醇为溶剂对工业品咔唑进行了重结晶。利用气相色谱、气相色谱-质谱联用和荷移分光光度法分析了溶剂循环过程中杂质的种类,水和主要杂质的积累情况及富集物中咔唑的含量及收率,利用 X-射线衍射仪(XRD)和扫描电镜(SEM)考察了咔唑产品的结晶性及形貌,以期得到粗蒽结晶分离过程溶剂损失和目标产物收率波动的原因,为咔唑的实际生产过程提供指导和帮助。

1 实验部分

1.1 原料及试剂

实验采用武钢焦化厂生产的粗蒽[含水量 2% (质量)]为原料,主要组分的含量为:蒽(AN) 34.11% (质量),菲(PHEN) 25.52% (质量),咔唑(CAR) 16.35% (质量)。主要试剂:二甲苯[DMB, 10%~15% (体积)邻二甲苯, 45%~70% (体积)间二甲苯和 15%~25% (体积)对二甲苯的混合物,分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司];无水乙醇[含 0.21% (体积)水的分析纯,阿拉丁];乙腈(色谱纯,迪马科技有限公司)。

1.2 溶剂循环及咔唑结晶实验

1.2.1 溶剂循环 在装有搅拌器、回流冷凝管和温度计的三口烧瓶中加入一定量的粗蒽。分别以二甲苯和无水乙醇为溶剂,液固比分别为 0.5:1 和 1.5:1,溶解温度分别为 120℃和 50℃,保温 30 min,室温过滤。采用减压蒸馏(BUCHI Rotovapor R-200,带有真空控制装置)回收溶剂。每次循环均以粗蒽为原料,固定液固比、溶解温度、过滤温度以及旋蒸温度等条件。溶剂循环流程如图 1 所示。实验编号 1 代表未进行循环,实验编号 2、3、4 分别代表溶剂循环使用 1、2、3 次。每次循环后留取一定量的溶剂,用于分析测定。

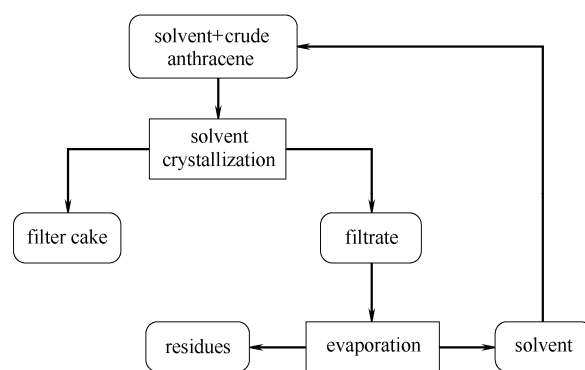


图 1 溶剂二甲苯/乙醇循环实验流程

Fig.1 Recycle experiment process of xylene or ethanol

1.2.2 咔唑重结晶 取工业品咔唑(纯度 90.79%),以无水乙醇、乙醇中添加 3%、6%、9%、12% (体积)的去离子水对咔唑进行重结晶。液固比为 5:1, 50℃溶解,冷却到室温, 20℃结晶,保持 5 min,使用双层中速滤纸加一层 0.45 μm 有机膜抽真空过滤。

1.3 溶剂含水量及咔唑溶解度测定

1.3.1 标准曲线绘制及含水量测定 采用氯冉酸紫外分光光度法测定乙醇的含水量^[16-17]。Varian Cary 300 型紫外可见分光光度计, 扫描速率 $600 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$, 光电倍增管强度 2.0, 扫描范围 $350 \sim 700 \text{ nm}$ 。配制 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯冉酸[分析纯, 含量大于 98% (质量), 北京恒业中远化工有限公司进口分装]的无水乙醇溶液; 无水乙醇使用前用无水硫酸钠进一步脱水。取一定量 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯冉酸无水乙醇溶液, 分别加 0.1、0.2、0.3、0.4 ml 的去离子水, 用无水乙醇稀释至 10 ml, 以溶剂空白作参比, 用 1 cm 比色皿在 531 nm 测定吸光度。图 2 为无水乙醇中水的标准曲线。准确移取一定量的含水样品于 10 ml 比色管中, 加入 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯冉酸溶液 2 ml, 用相应的无水溶剂稀释至刻度, 摇匀后, 室温放置 10 min 后测定。

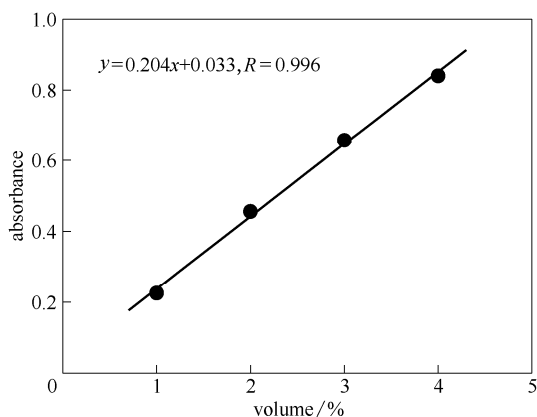


图2 无水乙醇中水的校准曲线

Fig.2 Calibration curve of water in anhydrous ethanol

1.3.2 不同含水量乙醇中咔唑的溶解度测定 利用固液平衡法进行溶解度测定, 用比色管取无水乙醇、含水量分别为 3%、6%、9%、12% (体积) 的 5 ml 乙醇, 加入 1 g 咔唑 (含量大于 99%), 分别在 19.5、32、41、50℃ 平衡 2 d, 然后取上清液, 加入 9-蒽酮溶液, 稀释 100 倍, 其中蒽酮的浓度为 $1.2 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$, 采用气相色谱内标标准曲线法定量。

1.4 产品及杂质分析

1.4.1 定性分析 采用 HP6890A-5973 气质联用仪对杂质定性。色谱条件: HP-MS5 毛细管色谱柱 ($30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$), 进样口温度 280°C , 载气为氦气, 进样量 $0.4 \mu\text{l}$ 。柱流量 $0.6 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, 分流比 100:1; 升温程序: 80°C 恒温 8 min, 以 $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升到 170°C 保持 1 min, 然后以 3.5

$^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升到 200°C 保持 1 min, 最后以 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升到 230°C 保持 1 min。质谱条件: 电子轰击电离源 (EI), 离子化电压 70 eV, 离子源温度 230°C , 离子化电流 $250 \mu\text{A}$, 扫描质量范围 $50 \sim 500 \text{ u}$ 。采用 NIST98 谱库联机检索对化合物定性。

1.4.2 定量分析 采用日本岛津 GC-2014 型气相色谱仪, Rtx[®]-5 (5% 二苯基/95% 二甲基聚硅氧烷, USA) 毛细管色谱柱 ($30 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$)。进样口温度 280°C , 氮气做载气, 进样量 $0.4 \mu\text{l}$, 柱流量 $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 。氢火焰离子化检测器, 温度 300°C , 氢气流量 $40 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, 空气流量 $400 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 。以乙腈溶解样品及标准品, 9-蒽酮为内标物, 内标标准曲线法定量, 相应的标准曲线见文献[18]。二甲苯分析色谱条件同气质联用。其他样品色谱条件: 170°C 保持 1 min, 以 $3.5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升到 200°C 保持 1 min, 然后以 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升到 250°C 保持 1 min, 柱流量为 $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, 分流比 30:1。

1.4.3 XRD 分析 在日本 Rigaku Ultima IV 型 X 射线衍射仪上进行。准确称量咔唑样品及标准品 [纯度 99.3% (质量), West Chester] 63 mg, 由于实验结晶得到的咔唑产品及标准品均为粉末, 直接压片后装填在玻璃支架上测试。测试条件为: 铜靶 (K_α), 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描速度 $8(^\circ) \cdot \text{min}^{-1}$, 2θ 扫描范围 $5^\circ \sim 50^\circ$, 步长 0.02° 。

1.4.4 SEM 分析 采用日本日立 TM3000 型台式扫描电镜, 加速电压: 15 kV。在载物盘上粘上双面胶带, 取少量咔唑粉末加在胶带载物盘靠近圆心部位, 用洗耳球沿圆心径向向外轻吹, 使粉末均匀分布在胶带上, 喷金后进行扫描。

2 结果与讨论

2.1 二甲苯中杂质的积累及影响

新鲜及回收二甲苯的 GC-MS 分析结果如图 3 所示。新鲜溶剂中除了邻、间、对 3 种二甲苯的异构体外, 没有检测到其他杂质。回收二甲苯中有含量不等的萘 (NA)、甲基萘、氧蒽、蒽 (FLUO)、菲 (PHEN) 和蒽 (AN) 等。实验考察了含量较高的萘、蒽和菲随二甲苯循环次数增加的积累情况, 结果见图 4 和表 1。随着循环次数的增加, 回收二甲苯中萘、蒽、菲的浓度均有所增加。其中循环一次后萘的浓度为 $0.17 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$, 循环两次后为 $0.35 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$, 是回收二甲苯中的主要杂质。比较发现, 第 3 次循环回收的二甲苯中萘的浓度与第 2 次循环相比有所下降, 这是因为第 3 次循环回收到的溶剂量太少,

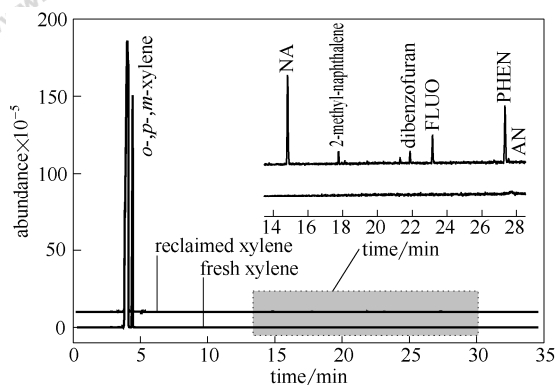


图 3 新鲜及回收二甲苯的 GC-MS 谱图

Fig.3 TIC chromatography of fresh and reclaimed xylene by GC-MS analysis

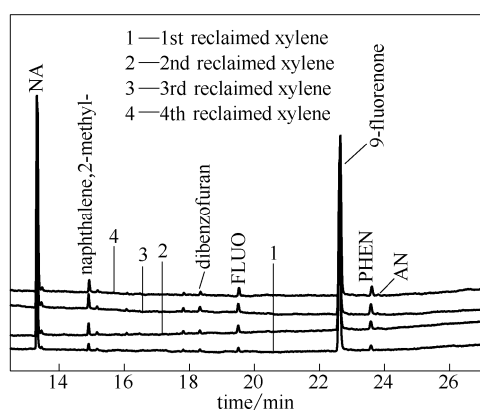


图 4 回收二甲苯的气相色谱图

Fig.4 Chromatogram of reclaimed dimethylbenzene by GC

表 1 回收二甲苯中三种主要杂质萘、苊和菲的积累浓度

Table 1 Accumulated concentration of naphthalene, fluorene and phenanthrene in reclaimed xylene

No.	Concentration/mg · ml ⁻¹		
	NA	FLUO	PHEN
1	0.17	0.01	0.02
2	0.31	0.02	0.03
3	0.35	0.02	0.03
4	0.28	0.02	0.03

而冲洗滤饼和瓶子时所用新鲜二甲苯对其起到稀释作用。同时,从回收二甲苯的 GC 图可以看到,经多次循环,二甲苯中并没有检测到咔唑。

表 2 为二甲苯不同循环次数得到的滤饼中各组分的含量及收率。与溶剂不循环相比,使用回收二甲苯时得到的滤饼中咔唑 (CAR) 的含量下降,由使用新鲜溶剂时的 28.00% (质量) 最低可降到 25.23% 左右,收率从 88.47% 降到 81.42%。杂质苊的含量在 3.10%~3.32% 左右,菲的含量从未循环时

表 2 滤饼中苊、菲、蒽和咔唑的含量

Table 2 Contents of fluorene, phenanthrene, anthracene and carbazole in filter cake

No.	Content/% (mass)				Yield of CAR/% (mass)
	FLUO	PHEN	AN	CAR	
1	3.11	11.15	51.32	28.00	88.47
2	3.30	13.36	45.56	25.23	81.42
3	3.32	12.87	47.93	26.31	82.97
4	3.10	11.89	50.81	26.81	82.09

的 11.15% 最高可增加到 13.36%。溶液中可溶性杂质的存在,会引起相变动力学的变化^[19]。由于菲和苊等杂质的结构与咔唑相似,在高过饱和度溶液中会抑制咔唑晶核的形成,并且在结晶过程中会包裹在咔唑晶体中,使产物中咔唑含量和收率同时降低^[4]。由于回收二甲苯中有少量蒽存在,所以蒽的含量随着循环次数增加而增加,但仍低于使用新鲜二甲苯得到的产品。与循环 1 次相比,二甲苯循环 2 次和 3 次后,所得滤饼中咔唑的含量和收率都略有提高。这与二甲苯在循环使用过程中菲的浓度基本保持在 0.03 mg · ml⁻¹ 不变,而滤饼中菲的含量逐渐降低有关。因此,要想保证目标产品的质量及收率,母液循环过程中需要及时补充新鲜溶剂或进行溶剂再生,以消除杂质的影响。

表 3 是实验过程中二甲苯的物料衡算结果。可见,二甲苯的损失率较大,由单程实验 44.75% 增加到循环 3 次时 79.17%,说明循环次数越多二甲苯越难以回收,且投入量越小,损失率越大。二甲苯经过 3 次循环使用,总损失率高达 89.57%。由于原料粗蒽中含有 8%~15% (质量) 左右的高沸点油类物质^[20],而二甲苯可以溶解大部分的油脂和蜡^[21],滤液在旋蒸过程中,部分二甲苯与高沸点油类物质可能形成共沸物,留在滤渣中无法回收。因此,要想提高溶剂的回收率,可以尝试使用乙醇或热水等对原料粗蒽进行预处理,脱除其中的油类物质。

2.2 乙醇中水的积累及影响

由于原料粗蒽中含有 2% (质量) 的水,随着

表 3 二甲苯的损失率

Table 3 Loss ratio of xylene in recycling

No.	Volume/ml			Loss ratio /% (vol)	Total loss ratio/% (vol)
	Total	Reclaimed	Loss		
1	219	121	98	44.75	89.57
2	118	63	55	46.61	
3	59	27	32	54.24	
4	24	5	19	79.17	

溶剂循环使用会出现积累，而二甲苯与水不互溶，因此实验采用乙醇为溶剂，考察了水在溶剂的循环使用中的累积情况及对咔唑结晶过程的影响。实验发现，随着循环次数增加，乙醇溶剂的含水量明显增多。由于乙醇本身含有微量的水[0.21% (体积)，下文中描述的含水量不包括这部分水量]且存在溶剂损失，循环过程中水的积累量不同，使用1次后溶剂含水量从0.21%增加为2.08%，2次后为5.27%，3次后高达6.65%。表4为不同含水量乙醇对咔唑的溶解度数据。咔唑在乙醇中的溶解度比较小，当温度在50℃以下时，溶解度小于 $3 \text{ g} \cdot (100 \text{ ml})^{-1}$ ，且随着含水量的增加溶解度逐渐降低。比较特殊的是，当乙醇含水量为3%，在温度为41℃和50℃时，相应的溶解度最大，分别为2.42和2.98 $\text{g} \cdot (100 \text{ ml})^{-1}$ 。故，实验同时测定了温度为41℃和50℃，含水量为2%和4%时的溶解度。结果显示，含水量为2%时溶解度与随着含水量的增加溶解度逐渐降低的规律一致。但含水量为4%时，溶解度虽然较无水乙醇和含水量3%时低，但与其他含水比例相比仍较高。这一结果可能与乙醇含水量为3%~4%时，温度高于41℃后，乙醇与水形成 $\text{H}_2\text{O}(\text{EtOH})_n$ 的二维环状结构^[22-23]，使溶剂的偶极矩

和介电常数增大，亦即溶剂的极性增加有关。由于咔唑分子具有一定的极性，根据相似相溶原理，必然导致咔唑的溶解度增大。

表4 咔唑在不同含水量的乙醇中的溶解度

Table 4 Solubility of carbazole in ethanol with different added water content/ $\text{g} \cdot (100 \text{ ml})^{-1}$

$T/^\circ\text{C}$	Added water content in ethanol/% (vol)						
	0	2	3	4	6	9	12
19.5	1.77	—	1.39	—	1.19	1.04	0.96
32	1.96	—	1.77	—	1.51	1.33	1.20
41	2.27	1.92	2.42	2.16	1.84	1.49	1.44
50	2.71	2.31	2.98	2.68	2.21	1.88	1.76

表5 乙醇的含水量对咔唑纯度和收率的影响

Table 5 Effect of water content in ethanol on purity and yield of carbazole

Added water content/% (vol)	Purity/% (mass)	Yield/% (mass)
0	97.81	86.31
3	98.36	91.51
6	98.59	89.50
9	99.28	85.61
12	99.18	86.24

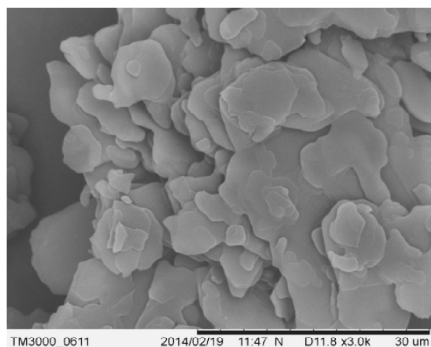
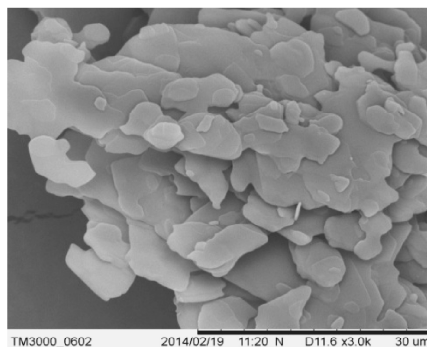
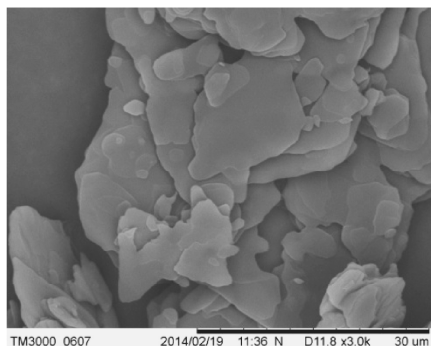
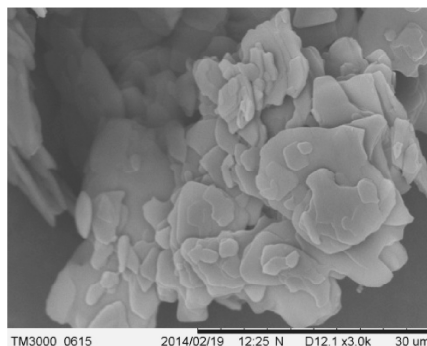
(a) 3% (vol) H_2O (b) 6% (vol) H_2O (c) 9% (vol) H_2O (d) 12% (vol) H_2O

图5 不同含水量乙醇精制后咔唑的 SEM 图

Fig.5 SEM morphologies of carbazole crystallized from ethanol with different content of added water

液固比为 5:1 时, 不同含水量的乙醇对工业品咔唑(含量为 90.79%)的精制结果如表 5 所示。从表 5 可以看出, 重结晶后咔唑的纯度刚开始随着含水量增加略有增加, 基本稳定在 98% 以上, 相应的回收率在 85% 以上。当含水量为 9% 时纯度达到最高, 为 99.28%。含水量增加到 12% 时, 纯度微降。综上, 除采用无水乙醇为溶剂外, 随着样品纯度增加, 收率均呈下降趋势, 乙醇含水量为 9% 时有利于咔唑的重结晶。

图 5 是不同含水量乙醇重结晶后咔唑的扫描电镜 (SEM) 形貌图。咔唑在乙醇-水溶液中结晶得到的晶体为片状结构。溶剂效应是影响极性有机晶体在溶液中生长习性的主要因素之一^[24-25]。一方面影响晶体生长基元的大小和结构形式, 另一方面则是影响晶体生长的界面性质, 对极性有机晶体而言主要是影响其正负极面的生长速率。根据晶体生长理论可知, 晶体的显露面大都为生长速率小的面。在乙醇-水极性体系中, 由于溶剂与咔唑的正负极面的作用较强, 这两个面的生长速率减小而显露, 得到的晶体为片状。图 6 是重结晶后咔唑的 XRD 图。从图中可以看出, 咔唑晶体衍射峰的峰形相似, 只是相对强度略有差别。通过计算样品的相对结晶度(样品所有特征衍射峰的峰面积之和与标准品衍射峰的峰面积之和的比值), 发现采用不同含水量的乙醇重结晶后, 咔唑的相对结晶度均小于 50%, 分别为 45.67% (0%)、41.55% (3%)、40.79% (6%)、48.85% (9%) 和 48.52% (12%)。即含水量为 9% 时, 相对结晶度最大。

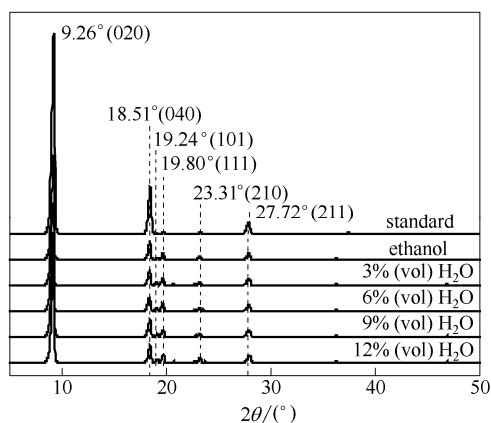


图 6 不同含水量的乙醇重结晶所得咔唑的 X 射线衍射图
Fig.6 XRD patterns of carbazole crystallized from ethanol with different content of added water

3 结 论

(1) 溶剂结晶过程中, 母液中萘、茛、菲等

杂质的积累是咔唑收率难以提高、溶剂损失的直接原因。母液循环过程中需要及时补充新鲜溶剂或进行溶剂再生, 以消除杂质的影响。

(2) 原料中的水分会随着溶剂循环次数的增加, 在溶剂中逐渐积累, 乙醇含水量在 12% (体积) 及以下时对咔唑的纯度和粒度影响不大, 但影响咔唑的收率和相对结晶度。

References

- [1] Sangwal K. On the effect of impurities on the metastable zone width of phosphoric acid [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2010, **312** (22): 3316-3325
- [2] Zhang Xiangyang (张相洋), Zhong Liang (钟亮), Qian Gang (钱刚), Zhou Xingguo (周兴贵), Yuan Weikang (袁渭康). Purification of zinc lactate by crystallization in presence of malic acid [J]. *CIESC Journal* (化工学报), 2010, **61** (7): 1815-1820
- [3] Zhang Xiangyang (张相洋), Zhou Xingguo (周兴贵), Qian Gang (钱刚), Yuan Weikang (袁渭康). Effect of impurity on primary nucleation kinetics of zinc lactate [J]. *CIESC Journal* (化工学报), 2011, **62** (5): 1302-1307
- [4] Liu J, Chang Z, Sun X, Shen S, Lei C, Liu H. Impurity effects on the crystallization of avermectin B1a [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2006, **291** (2): 448-454
- [5] Rauls M, Bartosch K, Kind M, Kuch S, Lacmann R, Mersmann A. The influence of impurities on crystallization kinetics—a case study on ammonium sulfate [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2000, **213** (1): 116-128
- [6] Mathlouthi M, Genotelle J. Role of water in sucrose crystallization [J]. *Carbohydrate Polymers*, 1998, **37** (3): 335-342
- [7] Nikkanen J-P, Huttunen-Saarivirta E, Zhang X, Heinonen S, Kanerva T, Levänen E, Mäntylä T. Effect of 2-propanol and water contents on the crystallization and particle size of titanium dioxide synthesized at low-temperature [J]. *Ceramics International*, 2014, **40** (3): 4429-4435
- [8] Xu W L, Huang Y B, Qian J H, Sha O, Wang Y Q. Separation and purification of stigmasterol and β -sitosterol from phytosterol mixtures by solvent crystallization method [J]. *Separation and Purification Technology*, 2005, **41** (2): 173-178
- [9] Song Yongxin (宋永新). Research on solubilities of anthracene and carbazole in organic solvents and a new process for crude anthracene [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2000
- [10] Wang Huanyu (王焕煜), Wang Renyuan (王仁远), Shen Lei (沈雷), Zhu Chunyan (朱春燕), Xia Jianzhong (夏剑忠), Peng Youshan (彭友山). Improvement of separation and purification process for anthracene and carbazole from coal tar [J]. *Modern Chemical Industry* (现代化工), 2011, **31** (10): 65-68
- [11] Zhang F F, Gan L L, Zhou C H. Synthesis, antibacterial and antifungal activities of some carbazole derivatives [J]. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 2010, **20** (6): 1881-1884
- [12] Liang M, Wang Z Y, Zhang L, Han H Y, Sun Z, Xue S. New organic photosensitizers incorporating carbazole and dimethylarylamine moieties for dye-sensitized solar cells [J]. *Renewable Energy*, 2011, **36** (10): 2711-2716
- [13] Agarwal N, Nayak P K, Ali F, Patankar M P, Narasimhan K L,

- Periasamy N. Tuning of HOMO levels of carbazole derivatives: new molecules for blue OLED [J]. *Synthetic Metals*, 2011, **161** (5/6): 466-473
- [14] Li W Y, Zheng H, Ye C P, Wu T T, Fan M M, Feng J. Effect of the intermolecular hydrogen bond between carbazole and *N,N*-dimethylformamide/isopropanolamine on the solubility of carbazole [J]. *Energy & Fuels*, 2012, **26** (10): 6316-6322
- [15] Ye C P, Zheng H, Wu T T, Fan M M, Feng J, Li W Y. Optimization of solvent crystallization process in obtaining high purity anthracene and carbazole from crude anthracene [J]. *AIChE Journal*, 2014, **60** (1): 275-281
- [16] Liu Xuejing (刘雪静), Li Na (李娜), Zhao Fenglin (赵凤林), Li Ke'an (李克安). Spectrophotometric determination of micro amount of water in organic solvents [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry* (分析化学), 2002, **30** (5): 583-585
- [17] Tian Mengkui (田孟魁), Feng Xilan (冯喜兰), Zhao Fenglin (赵凤林), Li Na (李娜), Li Ke'an (李克安). Charge-transfer reaction between chloranilic acid with water and its application to water determination [J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory* (分析试验室), 2007, **26** (1): 105-108
- [18] Wu Tingting (毋亭亭). Process improvement of refining anthracene and carbazole from crude anthracene by solvent crystallization method [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2013
- [19] Ye Tielin (叶铁林). The Principle and Application of Chemical Crystallization Process (化工结晶过程原理及应用). Beijing: Beijing University of Technology Press, 2006: 39
- [20] Zhang Qianxiang (张前香). Effect of crystallizing temperature on quantity of crude anthracene [J]. *WISCO Technology* (武钢技术), 2000, **38** (1): 9-11
- [21] Cheng Nenglin (程能林). Solvent Handbook (溶剂手册) [M]. 4th ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 10, 207, 974
- [22] Wu Bin (吴斌), Chen Kunfeng (陈坤峰), Wang Hengfei (王恒飞). Composition dependence of molecular interactions in ethanol-water mixture studied by laser Raman spectra [J]. *Infrared and Laser Engineering* (红外与激光工程), 2013, **42** (S01): 68-73
- [23] Mejía S M, Espinal J F, Mondragon F. Cooperative effects on the structure and stability of (ethanol) 3-water, (methanol) 3-water heterotetramers and (ethanol) 4, (methanol) 4 tetramers [J]. *Journal of Molecular Structure. Theochem*, 2009, **901** (1/2/3): 186-193
- [24] Wang Buguo (王步国), Shi Erwei (施尔畏), Zhong Weizhuo (仲维卓), Yin Zhiwen (殷之文), Ye Cheng (叶成), Feng Zhiming (冯知明). Growth habits and mechanism of several polar organic crystals in various solvents [J]. *Acta Chimica Sinica* (化学学报), 1997 (5): 430-439
- [25] Wang Buguo (王步国), Shi Erwei (施尔畏), Zhong Weizhuo (仲维卓). Growth habits and mechanism of several polar organic crystals in various solvents (II): Molecular packing, interface structures and growth habits [J]. *Acta Chimica Sinica* (化学学报), 1998, **56** (4): 320-327