

百目 Vc 冷却结晶动力学的研究

王胜春¹ 谢全安¹ 尹秋响²

(1. 河北理工学院化工系, 河北 唐山 063009; 2. 天津大学化工学院, 天津 300072)

摘要:对相关的结晶动力学模型进行了筛选,采用间歇动态法中的矩量变换法测定了百目 Vc 冷却结晶过程动力学,利用最小二乘法进行多元线性回归后得到了动力学参数,通过实验验证了动力学模型的可靠性,并对百目 Vc 冷却结晶过程的影响因素进行了分析讨论。

关键词:维生素 C; 冷却结晶; 结晶动力学; 矩量变换

中图分类号: TQ026.5

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)S1-0147-03

Study on cooling crystallization kinetics of fine granular vitamin C

WANG Sheng-chun¹, XIE Quan-an¹, YIN Qiu-xiang²

(1. Department of Chemical Engineering, Hebei Institute of Technology, Tangshan 063009, China;

2. School of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: After the correlative crystallization kinetic models were selected, the moment transforming, one of the intermittent dynamic methods, was adopted to determine the crystallization kinetics of fine granular vitamin C. The kinetic parameters under the experimental conditions were obtained by using the least square method for the multivariate linear regression, and the reliability of the kinetic models was validated experimentally. In addition, the influencing factors of the cooling crystallization process of fine granular vitamin C were analyzed.

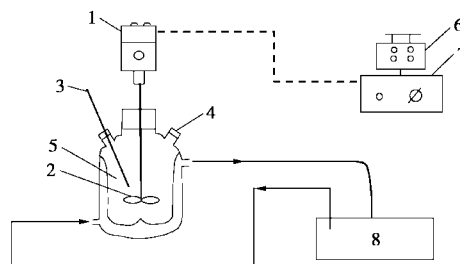
Key words: vitamin C; cooling crystallization; crystallization kinetics; moment transform

Vc(维生素 C, 又称 L-抗坏血酸, 化学名为 L-3-氧代苏己糖醛酸内酯)是一种重要的药物和营养剂。百目 Vc(大于 100 目)产品是目前 Vc 产品市场上比较畅销的品种,采用结晶法直接生产的百目 Vc 质量优于通过气流粉碎和机械筛分的方法生产的百目 Vc,而结晶是 Vc 生产过程的最终单元,也是关系其质量高低的关键工序^[1]。研究者对 Vc 结晶动力学进行了广泛的研究^[2-7],但主要是针对常规粒度(80~40 目)或大粒度(40~20 目)Vc 结晶过程,其降温速率、搅拌强度等操作条件都比较温和,测得的动力学方程不能用于操作条件比较剧烈的百目 Vc 结晶过程。笔者在水-乙醇混合溶剂(质量比 100:16)系统中测定了搅拌速度、悬浮密度、过饱和度及温度对结晶成核和生长速率的影响。

1 实验部分

测定百目 Vc 动力学的实验装置如图 1 所示。夹套式玻璃结晶器体积为 500 mL,结晶温度由超级恒温水浴控制,温度计测量范围为 -30~100℃,测量误差为 ±0.1℃,搅拌速度可在 0~2 500 r/min 范

围内调节。



1—直流搅拌电机;2—搅拌桨;3—温度计;4—取样口;
5—夹套式结晶器;6—变压器;7—搅拌控制器;8—超级恒温水浴

图 1 维生素 C 结晶动力学实验装置图

实验时将一定浓度的 Vc 溶液倒入结晶器内,待结晶温度降至设定值后,每隔 5 min 从结晶器中取 10 mL 晶浆。晶浆经快速保温过滤后,采用碘量法分析滤液中 Vc 的浓度,采用 Malvern Mastersizer 粒度分析仪测定晶体的粒度分布,晶浆悬浮密度则采用质量衡算法得到。若忽略结晶过程中溶剂的蒸发损失,则晶浆中溶剂的量保持不变,因此在动力学实验及数据处理过程中均以溶剂质量为基准。

2 结果与讨论

2.1 聚结和破碎对百目 Vc 结晶的影响

图 2 是百目 Vc 的电镜照片,晶体表面比较光滑,晶形也比较完整,基本没有孪晶和聚结成团的现象,因此本文动力学模型中不考虑晶体聚结的影响。另外还考察了高速搅拌是否会造成晶体的破碎,其他条件不变,分别在 405、2 115、2 160 r/min 搅拌速度下进行结晶实验,然后分别取样进行粒度分析,不同搅拌速度下晶体的粒度分析结果如图 3 所示。由图 3 可知,在大幅增加搅拌速度后,晶体粒度分布没有发生明显的变化,因此本文的动力学模型中也不考虑晶体破碎的影响。

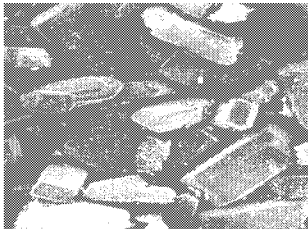
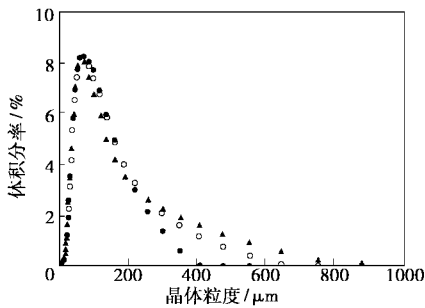


图 2 百目 Vc 电镜照片(放大 500 倍)



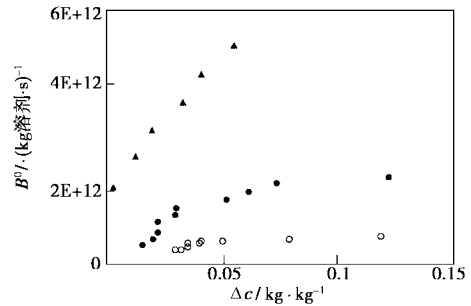
●—405 r/min, 搅拌 6.5 h; ○—2 115 r/min, 搅拌 1 h;
▲—2 160 r/min, 搅拌 2.3 h

图 3 搅拌对晶体破碎的影响

2.2 成核过程的影响因素

由图 4 可知成核速率 B^0 随过饱和度 Δc 的增加而增大,而且搅拌对成核过程的影响也比较显著,提高搅拌速度,流体与晶体的相互作用加强,使得晶体与结晶器壁之间、晶体之间以及晶体与桨叶之间的碰撞几率增加,成核速率从而增大。图 5 表明成核速率 B^0 随着悬浮密度 M_T 增加而增大,百目 Vc 结晶过程中二次成核为主要的晶核来源,随着晶浆悬浮密度的增加,晶体与结晶器壁、桨叶以及其他晶体间的碰撞频率增大,因此二次成核速率增大。由图 6 示出的成核速率与温度 T 的关系可知,提高温度有利于晶核的生成,因此 Vc 成核过程为吸热

过程。



▲—2 100 r/min; ●—1 690 r/min; ○—1 275 r/min

图 4 过饱和度对成核的影响

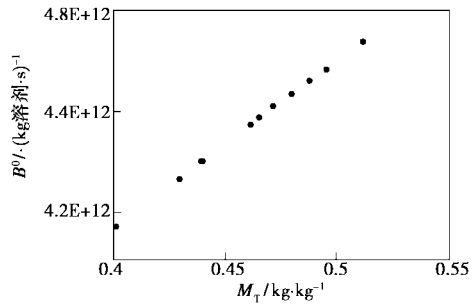


图 5 悬浮密度对成核的影响(2 100 r/min)

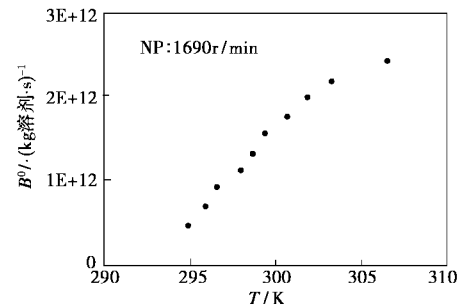
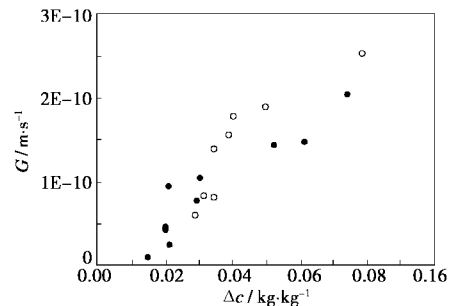


图 6 温度对成核的影响(1 690 r/min)

2.3 晶体生长的影响因素



●—1 690 r/min; ○—1 275 r/min

图 7 过饱和度对晶体生长的影响

图 7 示出了不同搅拌速度 N_p 下生长速率 G 随过饱和度 Δc 的变化情况,表明在同一搅拌速度下, G 随 Δc 增大而增大,而搅拌速度 N_p 对 G 没有显

著的影响。由图8所示,随着温度的升高,晶体生长速率明显加快,它表明 Vc 晶体的生长过程为吸热过程。

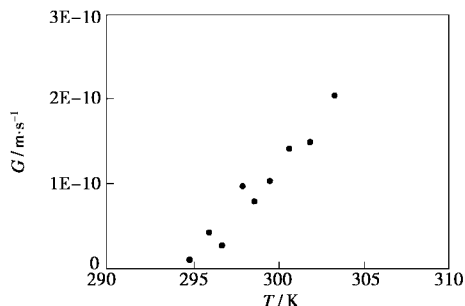


图8 温度对晶体生长的影响

3 结晶动力学模型

文献[8]认为在常规粒度和大粒度 Vc 的结晶过程中,由于搅拌速度较低(550 ~ 730 r/min), Vc 晶体的生长受溶质扩散和表面反应综合控制;而百目 Vc 结晶过程中的搅拌速度较高(2 000 r/min 左右),因而溶液中主体扩散阻力较小,晶体生长主要受表面反应控制。而根据文献[9],在表面反应控制的结晶过程中,晶体生长遵循 McCabe 的 ΔL 定律,因此本文中采用粒度无关生长模型。对于间歇结晶过程,若结晶器中混合良好,忽略晶体聚结和破碎的影响,而且晶体生长与粒度无关,又考虑到上述影响因素,采用如下所示的幂函数形式来关联成核速率 B^0 和生长速率 G ,即

$$B^0 = K_b \exp\left(-\frac{E_B}{R_T}\right) \Delta c^i M_T^j N_p^l \quad (1)$$

$$G = K_g \exp\left(-\frac{E_G}{R_T}\right) \Delta c^g \quad (2)$$

式中: K_b 、 K_g 分别为成核速率常数和生长速率常数; E_B 、 E_G 分别为结晶成核和晶体生长活化能, J/mol; i 、 j 、 l 分别为成核动力学参数; g 为生长动力学参数。

对结晶器中混合良好的间歇结晶过程,若忽略晶体聚结和破碎的影响,而且晶体生长与粒度无关情况下,对粒数衡算方程进行矩量变换后并离散化得到成核速率与生长速率与矩量的关系如下^[10]:

$$B^0 = \frac{\Delta m_0}{\Delta t} \quad (3)$$

$$G = \frac{\Delta m_1}{\bar{m}_0 \Delta t} \quad (4)$$

对不同实验条件下取得的一系列动力学数据,即溶液过饱和度 Δc 、悬浮密度 M_T 以及由粒度分析结果按式(3)和(4)计算得到的成核速率 B^0 和生长

速率 G ,通过多元线性回归分析即可得到经验方程式(1)及(2)中的各个动力学参数,结果如下:

$$B^0 = 6.05 \times 10^{30} \exp\left(-\frac{142\,657}{R_T}\right) \Delta c^{0.27} M_T^{0.70} N_p^{2.13} \quad (5)$$

$$(R^2 = 0.87)$$

$$G = 8.16 \times 10^{21} \exp\left(-\frac{180\,578}{R_T}\right) \Delta c^{0.34} \quad (R^2 = 0.93) \quad (6)$$

由式(5)及式(6)可知,成核过程的活化能 $E_B \approx 143$ kJ/mol, Vc 晶体生长过程的活化能 $E_G \approx 181$ kJ/mol,即 Vc 结晶过程中成核及晶体生长均为吸热过程;另外,在成核速率方程中搅拌速度指数 $l = 2.13$,即搅拌对成核过程的影响是比较显著的,这些都与实验结果相符。为了进一步说明动力学模型的适应性,将成核速率和生长速率的模型计算值与实测值分别绘于图9和图10。由图可以看出,图中的点基本上都集中在对角线上,模型计算结果与实验值能够较好地吻合。

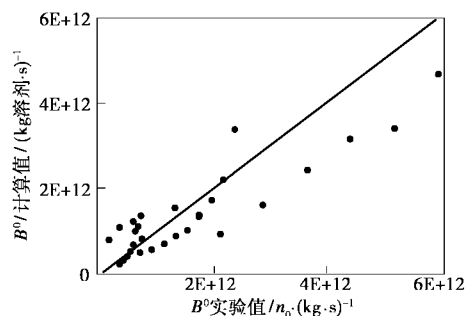


图9 成核速率实验值与模型计算值

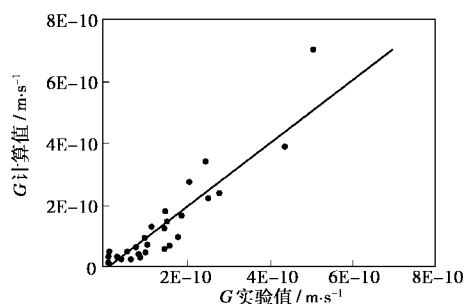


图10 生长速率实验值与模型计算值

需要说明的是,笔者测定的百目 Vc 结晶生长和成核的活化能均明显高于文献[8]针对常规粒度 Vc 结晶的测定值。导致这种差异的原因主要有2个:一是百目 Vc 和常规粒度 Vc 结晶过程机理不同,对常规粒度 Vc 结晶过程,由于搅拌速度较低,结晶生长和成核过程由扩散和表面反应综合控制,而对百目 Vc 结晶过程,搅拌速度高,溶液湍动剧烈,溶质扩散传递阻力减小,结晶生长和成核过程均表现为表

(下转第151页)

析纯,北京化工厂。

红外光谱仪, Nexus-470 型, Nicolet 公司, KBr 压片法; 超导核磁共振仪; JNM-AL300NMR 型, 日本 JEOL 公司, 溶剂 CDCl_3 , 定标物四甲基硅烷。

1.2 不同取代度醋酸纤维素的制备

在装有搅拌器、温度计和回流冷凝管的 1 000 mL 三口瓶中加入 40 g 三醋酸纤维素, 在 60°C 、搅拌条件下使其溶解于 800 mL 冰醋酸, 升温到 80°C , 滴加 16 g 浓硫酸, 缓慢加入 88 mL 水, 反应一定时间后, 向体系中加入含 $\text{Mg}(\text{Ac})_2$ 质量分数为 21% 的溶液 433.6 g 以中和硫酸, 过滤产生的 MgSO_4 沉淀。将滤液倾入沉淀介质中沉淀, 过滤、洗涤至中性, 55°C 下真空干燥 24 h, 得白色粉末状物质, 按文献[5]的方法进行取代度的标定。

1.3 醋酸纤维素/聚己内酯接枝共聚物的合成

将一定量严格干燥过的醋酸纤维素、 ϵ -己内酯和 N,N-二甲基乙酰胺置于聚合管中, 然后减压、通氮, 反复操作 5 次, 在氮气保护下磁力搅拌, 油浴加热, 直至物料全部溶解, 在设定的反应温度下加入一定量的引发剂 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, 至所需时间停止反应。反应产物用氯仿稀释后用无水甲醇沉淀、过滤、干燥, 得黄色固体粗产物。

1.4 共聚物的提纯

以甲苯为溶剂, 将聚合物在索氏提取器中回流提取 24 h, 除去未反应的单体和 PCL 均聚物, 得纯

CA-g-PCL 接枝共聚物。

1.5 参数的计算

单体转化率(C)、接枝率(G)、接枝效率(E_G)各参数(均为百分数)按参考文献[6]给出的下列公式计算:

$$C = \frac{m_1 - m_0}{m_M}, G = \frac{m_2 - m_0}{m_0}, E_G = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0}$$

其中, m_0 、 m_M 、 m_1 、 m_2 分别为醋酸纤维素投料量、 ϵ -CL 投料量、粗产物的重量、纯接枝共聚物的质量。

2 结果与讨论

2.1 三醋酸纤维素的水解反应

对于 CA, 它的物理化学性质主要依赖于取代度和取代度的分布, 经水解和未经水解得到的具有相同的取代度的 CA 由于结晶性和取代基分布的不同, 使其在性质(如溶解性)上大有差异, 例如同样是取代度为 2.5 的 CA, 一个直接从乙酰化得到, 而另一个从三醋酸纤维素水解得到, 前者不溶于丙酮, 后者溶于丙酮并可纺丝成型^[7]。为使接枝反应的原料具有一定的溶解性, 有利于均相聚合反应的发生, 笔者选择由水解反应来制备低取代度醋酸纤维素。

水解反应的主要作用是从纤维素醋酸酯上除去若干乙酰基, 降低其取代度。以浓硫酸作催化剂, 在一定条件下可使三醋酸纤维素发生水解, 产物取代度的大小取决于水解的温度、催化剂浓度、水的加入的结晶生长和成核过程均表现为表面反应控制。

参考文献

- [1] 王胜春, 尹秋响, 王静康, 等. [J]. 化学工业与工程, 2002, 19(1): 89-95.
- [2] Smirnov N Y U, Strel'tsov V V, Zarutskii V V. [J]. Izv Vyssh Ucheln Zaved Khim Tekhnol, 1975, 18(1): 26-29.
- [3] Matynia A, Wierzboska B, Bechtold Z, et al. Nucleation of vitamin C [A]. IN: 14th International Symposium of Industry Crystallization [C]. Cambridge: Institution of Chemical Engineers, 1999, 802-808.
- [4] Matynia A, Wierzboska B, Bechtold Z. [J]. Inz Apar Chem, 1998, 37(6): 3-7.
- [5] Halasz S, Bodor B. [J]. Journal of Crystal Growth, 1993, 128: 1212-1217.
- [6] Bodor B, Lakatos B G. [J]. Hung J of Ind Chem, 1999, 27(4): 297-300.
- [7] 徐靖. 维生素 C 结晶过程研究[D]. 天津: 天津大学, 1996.
- [8] Chen H P, Wang J K. [J]. Chinese J Chem Eng, 2000, 8(2): 95-99.
- [9] Abegg C F, Stevens J D, Larson M A. [J]. AIChE J, 1968, 14: 118-122.
- [10] 王胜春. 小粒度维生素 C 结晶过程研究[D]. 天津: 天津大学, 2002. ■

(上接第 149 页)

面反应控制; 二是两者使用的粒度分析仪的精度不同, 文献[8]报道测定常规粒度 Vc 结晶过程动力学时使用的是 TA II 型 Coulter Counter 粒度分析仪, 该仪器可采集的粒子数最大为 5 000 个, 能检测的粒子粒度范围为 $33 \sim 2\ 000\ \mu\text{m}$, 并将其分为 16 个区间, 而笔者使用的是 Malvern Mastersizer 粒度分析仪, 该仪器采集的粒子数可达 50 000 个, 可检测的粒子粒度范围为 $0.05 \sim 2\ 000\ \mu\text{m}$, 并分成了 64 个区间, 其精度比 Coulter Counter 度分析仪高得多, 更能满足对小粒子分析的精度要求。

4 结论

在百目 Vc 结晶过程中, 晶体的聚结和破碎的影响可以忽略。成核速率随搅拌速度、悬浮密度、温度的增加而增大, 搅拌速度对晶体生长速率没有显著的影响, 随着温度的升高, 晶体生长速率明显加快, Vc 晶体的成核与生长过程均为吸热过程。百目 Vc