

BOGUSŁAWA WIERZBOWSKA  
NINA HUTNIK  
JOANNA KORALEWSKA  
ANDRZEJ MATYNIA

Wydział Chemiczny, Politechnika Wroclawska, Wrocław

KRZYSZTOF PIOTROWSKI

Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, Gliwice

# Wpływ parametrów procesowych ciągłej krystalizacji masowej na rozkład rozmiarów produktu w układzie witamina C – etanol – woda

## Wprowadzenie

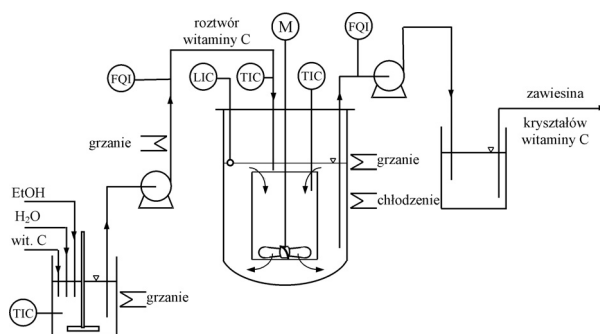
Wymaganą czystość chemiczną witaminy C (kwasu L(+)-askorbinowego, LAA) [1] uzyskuje się zwykle przez krystalizację okresową z roztworów wodnych [2 – 5]. Poprawie wydajności procesu i jakości kryształów sprzyja wprowadzenie do układu trzeciego składnika. Najkorzystniejsze efekty obserwuje się w przypadku dodania metanolu lub etanolu [6–9]. Rozważa się również prowadzenie tego procesu w sposób ciągły, zarówno w roztworach wodnych [10], jak i w roztworach trójskładnikowych z dodatkiem metanolu [11]. Sposób ten, chociaż atrakcyjny technologicznie, nie jest dotąd szerzej stosowany w praktyce, najczęściej ze względu na małe zdolności produkcyjne instalacji do syntezy witaminy C.

Przedstawiono wyniki badań ciągłej krystalizacji masowej w układzie witamina C – etanol – woda w temperaturze 293 K. Zastosowano krystalizator laboratoryjny o działaniu ciągłym typu DT MSMPR (*Draft Tube, Mixed Suspension Mixed Product Removal*) o objętości roboczej  $V_w = 0,6 \text{ dm}^3$  z wewnętrzną cyrkulacją zawiesiny, którą wymuszało trójłopatkowe mieszadło śmigłowe zainstalowane w usytuowanej centralnie rurze cyrkulacyjnej (DT). Określono doświadczalnie zależność średniego  $L_m$  i środkowego  $L_{50}$  rozmiaru kryształów witaminy C i parametru CV ( $CV = 100(L_{84} - L_{16})/2L_{50}$ , gdzie  $L$  – rozmiar kryształów dla podziarna równego odpowiednio 84, 16 i 50% mas.) od stężenia kwasu L(+)-askorbinowego w wodno-etanolowym roztworze zasilającym i od średniego czasu przebywania zawiesiny w objętości roboczej krystalizatora.

## Część doświadczalna

Schemat stanowiska doświadczalnego przedstawiono na rys. 1. Jego szczegółowy opis oraz metodykę wykonywania pomiarów zamieszczono w [11]. Roztwór zasilający, o żądanym składzie, sporządzano z krystalicznej witaminy C zawierającej 99,7% mas. LAA (cz.d.a., *Merck*), etanolu (96% mas., cz.d.a. POCh) i podwójnie destylowanej wody. Wszystkie elementy aparatury i urządzeń kontaktujących się bezpośrednio z roztworem lub zawiesiną kryształów witaminy C były wykonane ze szkła lub tworzywa sztucznego, natomiast na mieszadło nałożono powłokę ochronną.

Przeprowadzono dwie serie pomiarowe. W pierwszej serii, stężenie kwasu L(+)-askorbinowego w roztworze zasilającym



Rys. 1. Schemat instalacji doświadczalnej z krystalizatorem DT MSMPR

$[LAA]_{rm}$  wynosiło: 30 ( $T_{eq} = 315,5 \text{ K}$ ), 35 ( $T_{eq} = 325,0 \text{ K}$ ), 40 ( $T_{eq} = 333,5 \text{ K}$ ), 45 ( $T_{eq} = 343,0 \text{ K}$ ) lub 50% mas. ( $T_{eq} = 353,5 \text{ K}$ ) [12], natomiast średni czas przebywania zawiesiny w objętości roboczej krystalizatora był stały:  $\tau = 900 \text{ s}$ . W drugiej serii stężenie LAA w roztworze zasilającym ustalono na 40 lub 50% mas., natomiast średnie czasy przebywania wydłużano odpowiednio do 1800 i 3600 s. Stężenie etanolu we wszystkich badanych roztworach zasilających było stałe:  $[EtOH]_{rm} = 20\% \text{ mas.}$  Temperatura krystalizacji wynosiła  $T_{cr} = 293 \pm 0,2 \text{ K}$ . Zakresy parametrów pracy ciągłej krystalizatora dobrano kierując się uwarunkowaniami technologicznymi ( $[LAA]_{rm} = 30\text{--}50\% \text{ mas.}$ ,  $[EtOH]_{rm} = 20\% \text{ mas.}$ ) [2–6] oraz możliwościami sterowania i kontroli przebiegu procesu w warunkach laboratoryjnych ( $T_{cr} = 293 \text{ K}$ ,  $\tau = 900\text{--}3600 \text{ s}$ ). Dane o rozpuszczalności LAA oraz gęstości roztworu macierzystego w układzie LAA – EtOH – H<sub>2</sub>O podano w pracach [6, 12].

W tablicy 1 podano wartości zmiennych decyzyjnych oraz wynikowych parametrów procesu ciągłej krystalizacji LAA w roztworach wodnych z dodatkiem 20% mas. etanolu. Przy zasilaniu krystalizatora DT MSMPR tak przygotowanym roztworem o stężeniu od 30 do 50% mas. LAA ( $T_{eq} = 315,5\text{--}353,5 \text{ K}$ ) stężenie kryształów w zawieszynie  $M_T$  zmienia się od 61 do 423 kg LAA  $\text{m}^{-3}$  (dla  $\tau = 900 \text{ s}$ ). Odpowiada to zdolności produkcyjnej krystalizatora od 244 do 1692 kg kryształów LAA w  $\text{m}^3$  zawiesziny w ciągu godziny. Średni rozmiar kryształów  $L_m$  zmienia się od 0,20 do 0,24 mm. Ze wzrostem  $[LAA]_{rm} = 30\text{--}50\% \text{ mas.}$  (Rys. 2) wzrasta jednorodność populacji kryształów (wartości CV maleją od ok. 60 do 51–54%) oraz zwiększa się przesylenie w roztworze macierzystym  $\Delta c_{ml}$

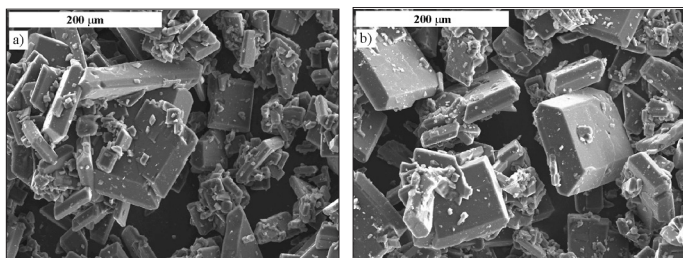
Tablica 1

Wartości zmiennych decyzyjnych i wynikowych parametrów procesu ciągłej krystalizacji masowej w układzie kwas L(+)-askorbinowy – etanol – woda

[LAA] <sub>rm</sub> [% mas.]	τ [s]	[LAA] <sub>eq, ml, Ter</sub> [% mas.]	Δc <sub>max</sub> [% mas.]	[EtOH] <sub>ml, Ter</sub> [% mas.]	Δc <sub>ml, Ter</sub> [% mas.]	M <sub>T</sub> [kg m <sup>-3</sup> ]	L <sub>m</sub> [mm]	L <sub>50</sub> [mm]	CV [%]
30	900	17,5	12,5	21,2	6,3	61	0,203	0,196	60,1
35	900	17,2	17,8	23,0	6,3	145	0,200	0,181	57,9
40	900	16,9	23,1	25,2	6,6	234	0,218	0,197	53,6
45	900	16,5	28,5	28,0	6,7	330	0,239	0,230	51,2
50	900	16,0	34,0	31,0	6,5	423	0,210	0,180	54,0
40	1800	16,8	23,2	25,5	5,6	242	0,229	0,215	53,2
40	3600	16,7	23,3	25,8	4,4	250	0,235	0,218	53,9
50	1800	15,9	34,1	31,4	5,1	432	0,228	0,210	51,0
50	3600	15,8	34,2	31,8	3,9	442	0,240	0,218	52,6

Temperatura w krystalizatorze DTM MSMPR: T<sub>cr</sub> = 293 ± 0,2 K

[EtOH]<sub>rm</sub> = 20% mas. Δc<sub>max</sub> = [LAA]<sub>rm</sub> - [LAA]<sub>eq, ml, Ter</sub> Δc<sub>ml, Ter</sub> = [LAA]<sub>ml, Ter</sub> - [LAA]<sub>eq, ml, Ter</sub>



Rys. 2. Zdjęcia kryształów witaminy C otrzymanych w krystalizatorze DT MSMPR zasilanym roztworem zawierającym a) 30% mas. i b) 50% mas. kwasu L(+)-askorbinowego (Tabl. 1)

od 6,3 do 6,7% mas., mimo że w warunkach tych zwiększa się również powierzchnia właściwa kryształów. Są to stosunkowo duże wartości przesylenia. Można przypuszczać, że tak duże wartości Δc<sub>ml</sub> wynikają z jednoczesnego, synergistycznego wpływu trzech efektów. Prawie trzykrotne zwiększenie maksymalnego przesylenia roztworu na wejściu do krystalizatora Δc<sub>max</sub> = 12,5 → 34,0% mas. (Tabl. 1) wymaga zapewnienia dłuższego czasu kontaktu kryształów z roztworem macierzystym dla jego efektywnego rozładowania. Średni czas przebywania τ = 900 s okazuje się za krótki dla spełnienia wymagań kinetycznych procesu transportu masy w tak ustalonym środowisku. Wydłużenie tego czasu do 3600 s powoduje, że przesylenie Δc<sub>ml</sub> zmniejsza się z 6,6 do 4,4 i z 6,5 do 3,9% mas. (odpowiednio dla [LAA]<sub>rm</sub> = 40 i 50% mas.). Po drugie, bardzo duży, bo prawie siedmiokrotny wzrost stężenia kryształów w zawieszynie (M<sub>T</sub> = 61 → 423 kg LAA m<sup>-3</sup>), przy zachowaniu niezmiennych liczby obrotów mieszadła we wszystkich pomiarach (N = 10 s<sup>-1</sup>), skutkuje zmniejszeniem intensywności mieszania i efektywnej cyrkulacji zawieszyny w krystalizatorze. Szybkość rozładowywania przesylenia w tych warunkach – mimo znaczącego wzrostu powierzchni właściwej kryształów – maleje. Należy również zwrócić uwagę na systematyczne zwiększanie się wartości stężenia etanolu w roztworze macierzystym po wydzieleniu się fazy stałej. Przekracza ono nawet 30% mas. (Tabl. 1). Etanol zmniejsza rozpuszczalność LAA w wodzie [6, 12], a zatem wartości [LAA]<sub>eq, ml, Ter</sub> maleją wraz ze wzrostem wartości M<sub>T</sub> (ze wzrostem wartości [LAA]<sub>rm</sub>). Przesylenie Δc<sub>ml, Ter</sub> osiąga więc coraz większe wartości. Przyrost powierzchni rosnących kryształów tylko częściowo osłabia szybszy wzrost wartości nierozładowanego przesylenia.

Wrzaz z wydłużeniem średniego czasu przebywania (od 900 do 3600 s) obserwuje się zwiększenie (o 5–7%) stężenia krysz-

tałów w zawieszynie M<sub>T</sub>, co odpowiada 30–40% spadkowi wartości przesylenia w roztworze macierzystym. Z wydłużeniem średniego czasu przebywania jednostkowa zdolność produkcyjna krystalizatora znacząco maleje: od 1692 (τ = 900 s) do 442 kg kryształów LAA m<sup>-3</sup>h<sup>-1</sup> (τ = 3600 s) dla roztworu zasilającego o [LAA]<sub>rm</sub> = 50% mas. Średni rozmiar kryształów L<sub>m</sub> zwiększa się w tym przypadku do 0,24 mm (Tabl. 1), a jednorodność populacji kryształów praktycznie nie ulega zmianie:

CV = 51–54%. Należy również zauważyć, że odstępstwa od idealnego, modelowego krystalizatora MSMPR, dla którego CV = 50%, nie są duże. Można przyjąć, że warunki jakie stworzono w laboratoryjnym krystalizatorze spełniają z dobrym przybliżeniem założenia teoretyczne.

## Wnioski

W przebadanym zakresie zdolności produkcyjnej krystalizatora (244–1692 kg m<sup>-3</sup> h<sup>-1</sup>) odprowadzono produkty o średnim rozmiarze kryształów od 0,20 do 0,24 mm i o współczynniku niejednorodności CV od 50 do 60%. Przesylenie robocze w roztworze macierzystym osiągało stosunkowo duże wartości (od 6,3 do 6,7% mas.) przy krótkim średnim czasie przebywania zawieszyny w krystalizatorze (τ = 900 s), które jednak maleją o ok. 40% (do 3,9% mas.) wraz z wydłużeniem tego czasu do 3600 s. Wysokie wartości przesylenia roboczego są efektem występowania dużych wartości maksymalnego przesylenia roztworu na wejściu do krystalizatora (nawet powyżej 34% mas.), stałej liczby obrotów mieszadła we wszystkich pomiarach (niezależnie od stężenia fazy krystalicznej) i zwiększenia względnego stężenia etanolu w układzie w stanie ustalonym (nawet do prawie 32% mas.) jako następstwo wydzielania się fazy stałej, co zmienia wzajemne proporcje składników pozostałej mieszaniny ciekłej. Wyniki badań mogą stanowić interesujący materiał doświadczalny do analizy procesu ciągłej krystalizacji witaminy C z roztworów wodnych z dodatkiem etanolu.

## LITERATURA

1. J. Boudrant: Enzyme Micr. Techn. **12**, 322 (1990).
2. L.O. Šnajdman: Proizvodstvo vitaminov, Piščevaja promyšlennost, Moskva, 1973.
3. A. Matynia, B. Wierzbowska: Przem. Chem. **65**, 613 (1986).
4. A. Matynia, B. Wierzbowska: Przem. Chem. **65**, 672 (1986).
5. A. Matynia, B. Wierzbowska: Przem. Chem. **66**, 288 (1987).
6. A. Matynia, B. Wierzbowska, Z. Bechtold: Inż. Ap. Chem. **37**, nr 6, 3 (1998).
7. W. Omar: Chem. Eng. Technol. **29**, 119 (2006).
8. W. Omar, J. Ulrich: Cryst. Res. Technol. **41**, 431 (2006).
9. B. Wierzbowska, A. Matynia, K. Piotrowski, J. Koralewska: Chem. Eng. Proc. **46**, 351 (2007).
10. B. Wierzbowska, K. Piotrowski, J. Koralewska, A. Matynia, N. Hutnik, K. Wawrzyniecki: Cryst. Res. Technol. **43**, 381 (2008).
11. B. Wierzbowska, J. Koralewska, K. Piotrowski, N. Hutnik, A. Matynia: Chem. Proc. Eng. **29**, 345 (2008).
12. A. Matynia, B. Wierzbowska: Przem. Chem. **68**, 81 (1989).