

BOGUSŁAWA WIERZBOWSKA

Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska, Wrocław

KRZYSZTOF PIOTROWSKI

Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Śląska, Gliwice

NINA HUTNIK

ANDRZEJ MATYNIA

Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska, Wrocław

Charakterystyki czasowe przesylenia w roztworach wodnych i wodno-alkoholowych witaminy C podczas procesu izohydrycznej krystalizacji okresowej

Wprowadzenie

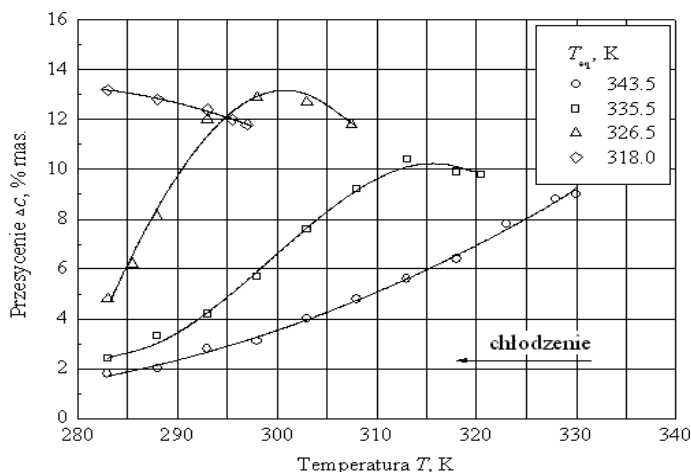
Syntetyczną witaminę C (kwas L(+)-askorbinowy) otrzymuje się najczęściej z D-glukozy według procedury *Reichsteina* [1–3]. Otrzymywana w warunkach przemysłowych poprosowa mieszanina produktów organicznych zawiera około 96–98% mas. głównego składnika. Żądaną czystość chemiczną witaminy C, przeznaczonej w szczególności dla celów farmaceutycznych, uzyskuje się najczęściej poprzez krystalizację okresową z roztworów wodnych [4–7]. Ze względów technologicznych proces ten realizowany jest zwykle w kilku stopniach, przy czym już po pierwszym z nich krystaliczna witamina C powinna spełniać wysokie normy jakościowe odpowiadające wymaganiom leku przeznaczonego do bezpośredniej iniekcji. Próbuje się również wprowadzać do układu krystalizacyjnego trzeci składnik (czynnik wysalający), metanol [8] lub etanol [9, 10], co korzystnie wpływa na wydajność procesu, jakość i skład kryształów produktu [8–13]. Podstawy fizykochemiczne technologii wydzielania krystalicznej witaminy C z jej roztworów wodnych, a także z roztworów wodnych z dodatkiem metanolu lub/i etanolu oraz dane kinetyczne dotyczące procesu krystalizacji okresowej tego kwasu przedstawiono w dotychczasowych pracach autorów [5–10, 14–20].

W pracy przedstawiono wyniki badań doświadczalnych związanych z identyfikacją przebiegu i wzajemnej lokalizacji czasowych profili przesylenia w szczepionych trójskładnikowych wodno-etanolowych roztworach kwasu L(+)-askorbinowego, ustalającego się podczas procesu krystalizacji okresowej z regulowaną szybkością chłodzenia zapewniającą zadaną, liniową zmianę temperatury układu krystalizującego w czasie. Pomiary przeprowadzono w krystalizatorze laboratoryjnym z wewnętrzną cyrkulacją zawiesiny typu DT (*Draft Tube*) z mieszałem śmigłowym usytuowanym centralnie w rurze cyrkulacyjnej. Do krystalizatora kierowano roztwory o zalecanym technologicznie składzie początkowym, tj. o stężeniu 50% mas. kwasu L(+)-askorbinowego, 20% mas. etanolu oraz 30% mas. wody, które chłodzono z szybkościami liniowymi $R_T = 8,33 \cdot 10^{-3}$ i $16,66 \cdot 10^{-3} \text{ K s}^{-1}$. Temperatura końcowa procesu wynosiła 283 K. Wyniki pomiarów porównano z profilami czasowymi przesylenia kwasu L(+)-askorbinowego odpowiadającymi jego dwuskładnikowym roztworom wodnym

[21, 22] i trójskładnikowym roztworom wodnym z dodatkiem 20% mas. metanolu [23].

Przesylenie w roztworach kwasu L(+)-askorbinowego

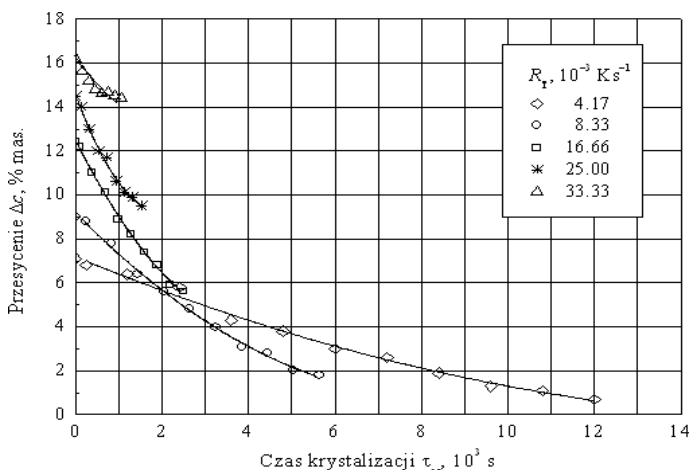
Roztwory wodne i wodno-alkoholowe kwasu L(+)-askorbinowego wykazują charakterystyczną tendencję do tworzenia stabilnych roztworów przesyconych o stosunkowo dużych wartościach maksymalnego przechłodzenia (ΔT_{\max} nawet do 30–40 K) czy maksymalnego przesylenia (Δc_{\max} – do 15% mas.) [14, 20–26]. Bieżące wartości przesylenia takiego roztworu obserwowane podczas jego chłodzenia w krystalizatorze o działaniu okresowym zależą nie tylko od zadanej szybkości spadku temperatury w układzie procesowym, ale przede wszystkim od wartości początkowego stężenia kwasu L(+)-askorbinowego w schładzanym roztworze (tj. od jego temperatury nasycenia, T_{eq} (Rys. 1). Jest to interesująca właściwość roztworów kwasu L(+)-askorbinowego, specyficzna dla tego układu fizykochemicznego [21, 22]. Wykazano doświadczalnie, że okresowa krystalizacja masowa w tym układzie przebiega najbardziej wydajnie z roztworów stę-



Rys. 1. Zmiany przesylenia w wodnych roztworach kwasu L(+)-askorbinowego w trakcie chłodzenia w okresowym krystalizatorze DT od temperatury zarodkowania T_{cr} do temperatury końcowej $T_f = 283 \text{ K}$ ($R_T = 8,33 \cdot 10^{-3} \text{ K s}^{-1}$). Początkowe stężenie kwasu w roztworze: 35 (◇), 40 (Δ), 45 (□) i 50 (○) % mas. [21]

zonych ($c_{LAA} > 40\%$ mas., (Rys. 1) porównaj wartości przesyceń końcowego w układzie w temperaturze T_p), niemniej ze względów technologicznych najbardziej korzystnym zakresem jest przedział stężenia początkowego kwasu L(+)-askorbinowego wynoszący 45–50% mas.). Otrzymywany produkt charakteryzuje się wówczas jednorodnymi kryształami o stosunkowo dużych rozmiarach (L_m ok. $0,4 \mu\text{m}$, $CV = 45\text{--}50\%$) [14, 18, 22].

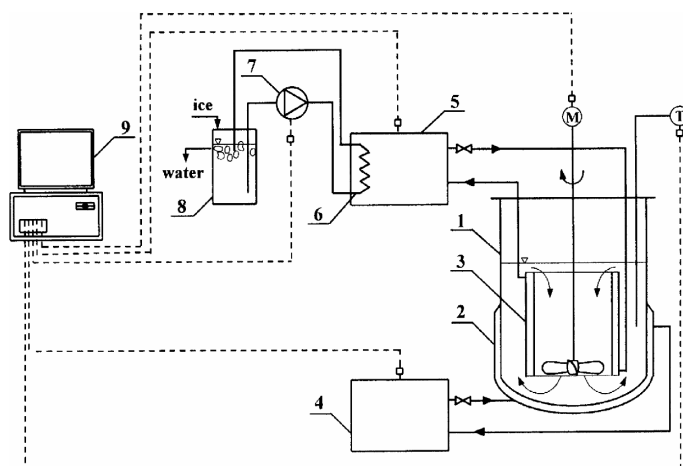
W procesie krystalizacji okresowej, z uwagi na nieustalone warunki pracy w układzie technologicznym, przesylenie nie jest parametrem stałym w czasie, lecz wielkością zmienną, zależną od stanu aktualnej równowagi dynamicznej pomiędzy szybkością jego wytwarzania a szybkością jego rozładowywania na wytworzonych (T_{cr}), a następnie rosnących kryształach. Wartość przesylenia zależy m.in. od początkowego stężenia krystalizującej substancji w roztworze wprowadzanym do krystalizatora (temperatury nasycenia roztworu, T_{eq} (Rys. 1), zadanej szybkości chłodzenia (Rys. 2), czasu krystalizacji (Rys. 2), intensywności mieszania/cyrkulacji w środowisku, obecności i stężenia substancji trzecich (np. metanolu lub etanolu, które jako czynniki wysalające zmieniają warunki równowag fazowych w roztworze), konstrukcji aparatu wpływającej na hydrodynamikę układu, itd. Ponieważ przesylenie roztworu znacząco wpływa na wszystkie składowe procesu krystalizacji masowej (zarodkowanie, wzrost kryształów, ich aglomerację i in.), a w efekcie na jakość końcową produktu, znajomość charakterystyki czasowej przesylenia w zadanych warunkach technologicznych jest niezbędna dla optymalnego zaprojektowania i racjonalnej kontroli procesu krystalizacji okresowej [27, 28].



Rys. 2. Zależność przesylenia w wodnym roztworze kwasu L(+)-askorbinowego ($c_{LAA} = 50\%$ mas., $T_{eq} = 343,5$ K) w funkcji czasu krystalizacji, τ_{cr} [21]

Stanowisko badawcze i metodyka badań

Badania profili czasowych przesylenia w roztworach wodnych i wodno-alkoholowych witaminy C przeprowadzono w laboratoryjnym krystalizatorze z wewnętrzną cyrkulacją zawiesiny typu DT MSMPR (*Draft Tube, Mixed Suspension Mixed Product Removal*) z mieszadłem śmigłowym (Rys. 3). Był to hermetyczny zbiornik cylindryczny z płaszczem grzejnym o średnicy $D = 120$ mm i wysokości $H = 123$ mm, wykonany ze szkła, o objętości roboczej $V_w = 0,6$ dm 3 . W osi zbiornika usytuowano pionową rurę cyrkulacyjną z chłodnicą ($d = 61$ mm, $h = 53$ mm), wewnątrz której zainstalowano



Rys. 3. Schemat instalacji doświadczalnej, 1 - krystalizator typu DT z wewnętrzną cyrkulacją zawiesiny, 2 - płaszcz grzejny, 3 - chłodnica (wymiennik ciepła typu rura w rurze), 4 - termostat (grzanie), 5 - termostat (chłodzenie), 6 - węzownica chłodząca, 7 - pompa czynnika chłodzącego, 8 - zbiornik wody chłodzącej (lód + woda), 9 - komputer sterujący, M - kontrola i pomiar liczby obrotów mieszadła, T - kontrola i pomiar temperatury

trójłopatkowe mieszadło śmigłowe ($d_m = 55$ mm). We wszystkich pomiarach obroty mieszadła były stałe ($10 \pm 0,2$ s $^{-1}$), zapewniając wystarczająco stabilną i intensywną cyrkulację roztworu/zawiesiny wewnątrz objętości roboczej aparatu. Układy grzania i chłodzenia roztworu/zawiesiny zaznaczono na schemacie laboratoryjnego układu pomiarowego (Rys. 3). Instalacja doświadczalna sterowana była za pomocą komputera (m.in. utrzymanie liniowej szybkości chłodzenia zawartości krystalizatora).

Badania przeprowadzono wykorzystując roztwory syntetyczne o zadanym składzie, przygotowane z witaminy C (99,7% mas. kwasu L(+)-askorbinowego, cz.d.a., MERCK, Niemcy), etanolu (96%, cz.d.a., POCH S.A., Gliwice) i podwójnie destylowanej wody. Stężenie kwasu L(+)-askorbinowego w tych roztworach wynosiło 50% mas., stężenie etanolu 20% mas., resztę stanowiła woda. Roztwory te były schładzane z zadanymi liniowymi szybkościami chłodzenia wynoszącymi $R_T = 8,33 \cdot 10^{-3}$ i $16,66 \cdot 10^{-3}$ K s $^{-1}$.

Pomiary wykonano w opisany poniżej sposób. Do krystalizatora wprowadzono 0,7 kg roztworu o żądanym składzie i temperaturze o 5 K wyższej od jego temperatury nasycenia (T_{eq}) [9]. Po uruchomieniu mieszadła i stabilizacji cyrkulacji roztworu w objętości roboczej aparatu rozpoczynano kontrolowane chłodzenie roztworu z założoną, stałą szybkością. Po schłodzeniu roztworu do temperatury o 1 K niższej od temperatury T_{eq} do objętości roboczej krystalizatora wprowadzano kilkadziesiąt (ok. 0,1 g) dobrze wykształconych kryształów kwasu L(+)-askorbinowego (średni rozmiar – ok. 0,9 mm) pełniących rolę szczepionki [29]. Podczas schładzania roztworu rejestrowano w sposób ciągły temperaturę układu, której zauważalny, nagły wzrost w momencie spontanicznego pojawienia się zarodków fazy stałej (związany z wydzielaniem się ciepła krystalizacji), pozwalał na stosunkowo precyzyjne określenie temperatury zarodkowania, T_{cr} , w danych warunkach procesowych [15]. Chłodzenie cyrkulowanej zawiesiny kończono po uzyskaniu temperatury $T_f = 283$ K.

W trakcie chłodzenia roztworu/zawiesiny z założoną, stałą wartością R_T , za pomocą sondy z filtrem pobierano próbki roztworu (jednorazowo ok. $2 \cdot 10^{-3}$ dm 3) począwszy od tempera-

tury zarodkowania, T_{cr} , aż do temperatury końcowej, T_f (co 5 K). Następnie oznaczano w nich stężenie kwasu L(+)-askorbinowego (c_T) analityczną metodą wagową (różnica masy próbki przed i po całkowitym odparowaniu rozpuszczalnika).

Przesycenie roztworu w danej temperaturze, T , obliczano z zależności (1):

$$\Delta c = c_T - c_{eq,T} \quad (1)$$

w której stężenie równowagowe (nasylenia), c_{eq} , w układzie kwas L(+)-askorbinowy – etanol – woda dla danej temperatury T oraz stężenia etanolu w układzie, c_{EtOH} , można obliczyć z dokładnością $\pm 3,6\%$ według korelacji doświadczalnej (2) [9, 15]:

$$c_{eq} = 0,527T - 0,334c_{EtOH} - 130,5 \quad (2)$$

Czas trwania procesu krystalizacji w krystalizatorze o działaniu okresowym można obliczyć z równania (3):

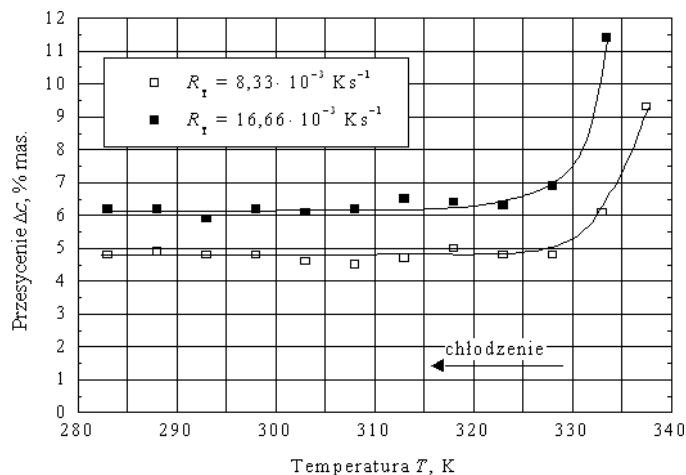
$$\tau_{cr} = \frac{T_{cr} - T_f}{R_T} \quad (3)$$

Pomiary przesycenia w układach kwas L(+)-askorbinowy – woda [21, 22] a także kwas L(+)-askorbinowy – metanol – woda [23] przeprowadzono w tej samej instalacji doświadczalnej stosując identyczną metodykę pomiarową.

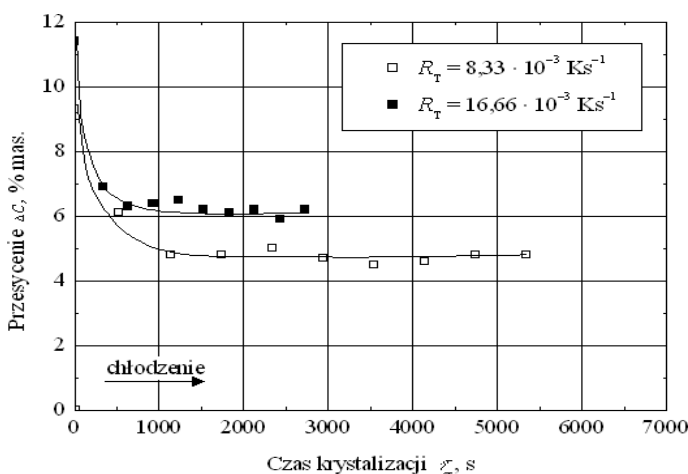
Omówienie wyników pomiarów

W tabelicy 1 zestawiono początkowe i końcowe parametry procesu krystalizacji okresowej w badanym układzie trójskładnikowym: kwas L(+)-askorbinowy – etanol – woda (poz. 1 i 2). Obserwowane wartości przesycenia roztworu odpowiadające poszczególnym wartościom temperatury procesu: od temperatury zarodkowania T_{cr} do temperatury końcowej $T_f = 283$ K przedstawiono na rys. 4. Na rys. 5 przedstawiono natomiast zmiany wartości przesycenia wraz z czasem krystalizacji, τ_{cr} . Każda z krzywych przedstawia charakterystykę przesycenia odpowiadającą danej wartości liniowej szybkości chłodzenia, odpowiednio $R_T = 8,33 \cdot 10^{-3}$ i $16,66 \cdot 10^{-3} \text{ K s}^{-1}$.

W tabelicy 1 podano także – dla celów porównawczych – początkowe i końcowe parametry krystalizacji kwasu L(+)-askorbinowego w roztworze wodno-metanolowym (poz. 3 i 4) [23] i w roztworze wodnym (poz. 5 i 6) [21, 22]. Podobnie, na kolejnym rys. 6 naniesiono szereg wartości przesycenia



Rys. 4. Zmiany przesycenia roztworu w procesie krystalizacji okresowej w układzie kwas L(+)-askorbinowy – etanol – woda w trakcie schładzania zawiesiny ze stałą szybkością od temperatury zarodkowania do temperatury końcowej. Początkowy skład roztworu: kwas L(+)-askorbinowy – 50% mas., etanol – 20% mas.,.



Rys. 5. Przesycenie roztworu w układzie kwas L(+)-askorbinowy – etanol – woda w funkcji czasu krystalizacji dla roztworu jak na rys. 4

wyznaczonego doświadczalnie we wszystkich trzech porównywanych układach.

Z rys. 4 wynika, że w obu badanych przypadkach już po obniżeniu temperatury roztworu o ok. $\Delta T = 10$ K (od temperatury T_{cr} (Tabl. 1), odpowiednio dla każdego przypadku) przesycenie Δc osiąga praktycznie najmniejszą, stabilną wartość

Tablica 1

Wartości parametrów procesu krystalizacji masowej kwasu L(+)-askorbinowego w krystalizatorze DT o działaniu okresowym

Lp.	Skład początkowy roztworu*			Temperatura nasycenia	Szybkość chłodzenia	Temperatura zarodkowania	Przesycenie w T_{cr}	Czas krystalizacji	Skład roztworu macierzystego* w $T_f = 283$ K			Przesycenie w T_f
	c_{LAA}	c_{EtOH}	c_{MeOH}						T_{eq}	R_T	T_{cr}	
	% mas.			K	$\cdot 10^{-3} \text{ K s}^{-1}$	K	% mas.	s	% mas.			% mas.
1	50	20	–	353,5	8,33	337,5	9,3	6540	17,1	33,1	–	4,8
2	50	20	–	353,5	16,66	333,5	11,4	3030	18,7	32,5	–	6,2
3	50	–	20	351,5	8,33	331,5	11,0	5820	17,7	–	32,9	3,7
4	50	–	20	351,5	16,66	326,5	13,7	2610	19,1	–	32,4	4,9
5	50	–	–	343,5	8,33	330,0	9,0	5640	19,3	–	–	1,8
6	50	–	–	343,5	16,66	324,5	12,4	2490	23,1	–	–	5,6

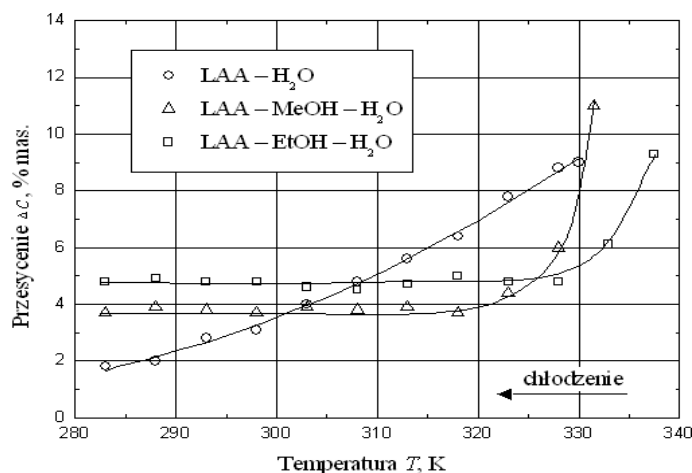
* oraz woda destylowana w dopełnieniu do 100% mas.

Dane poz. 3 i 4 według [23], poz. 5 i 6 według [21, 22]

równą: 4,8% mas. dla $R_T = 8,33 \cdot 10^{-3} \text{ Ks}^{-1}$ i 6,2% mas. dla $R_T = 16,66 \cdot 10^{-3} \text{ Ks}^{-1}$ – dalsze schładzanie zawiesiny (aż do temperatury T_f) nie powoduje już widocznej zmiany tych wartości. Jest to bardzo interesująca, charakterystyczna właściwość wodno-etanolowych roztworów witaminy C (podobnie jak jej roztworów wodno-metanolowych [23]), zasadniczo odmienna od typowego przebiegu zależności $\Delta c(T)$ obserwowanej w przypadku roztworów wodnych (Rys. 6). W układzie dwuskładnikowym bowiem, dla takiego samego początkowego stężenia kwasu L(+)-askorbinowego (50% mas.) i identycznej szybkości chłodzenia ($R_T = 8,33 \cdot 10^{-3} \text{ Ks}^{-1}$) stwierdzono monotoniczny spadek wartości Δc od 9,0% mas. ($T_{cr} = 330 \text{ K}$) do 1,8% mas. (T_f) (Rys. 1 – wartości $\Delta c(T)$ oznaczone jako **0**) [21, 22]. Porównując wartości przesylenia – po schłodzeniu zawiesiny o ok. $\Delta T = 10 \text{ K}$ (licząc od temperatury zarodkowania T_{cr}) – zauważyć można, że największą jego wartość zaobserwowano w roztworze wodnym witaminy C, bez dodatku alkoholu: 7,0% mas. [21]. Z dodatkiem 20% mas. metanolu określona analitycznie wartość przesylenia była już mniejsza i wynosiła tylko 4,2% mas. [23]. Uwidacznia się w ten sposób efekt obecności alkoholu w układzie, a szczególnie jego działanie wysalające. Należy jednocześnie zauważyć, że w trakcie schładzania zawiesiny udział masy alkoholu w roztworze macierzystym zwiększa się (bez jakiegokolwiek zmiany jego masy w układzie) z uwagi na wydzielanie się fazy stałej, powodującej zmianę proporcji pozostałych składników mieszaniny ciekłej. Na początku procesu, w roztworze wprowadzanym do krystalizatora, wynosił on 20% mas., natomiast po schłodzeniu zawiesiny o $\Delta T = 10 \text{ K}$ poniżej temperatury zarodkowania udział masy alkoholu w roztworze macierzystym wzrósł do 24,4% mas. etanolu ($T = 327,5 \text{ K}$). W temperaturze końcowej procesu ($T_f = 283 \text{ K}$) stężenie EtOH w roztworze macierzystym osiągnęło już stosunkowo duże wartości: 33,1% mas. (dla porównania – stężenie metanolu w tej temperaturze i w analogicznych warunkach procesowych wynosiło 32,9% mas. [23]) (Tabl. 1). Dane te dotyczą chłodzenia roztworu/zawiesiny ze stałą szybkością, $R_T = 8,33 \cdot 10^{-3} \text{ Ks}^{-1}$.

Dwukrotne zwiększenie liniowej szybkości chłodzenia roztworu/zawiesiny w krystalizatorze (z $8,33 \cdot 10^{-3}$ do $16,66 \cdot 10^{-3} \text{ Ks}^{-1}$) skutkuje zwiększeniem wartości przesylenia roztworu (dla roztworów o początkowym stężeniu etanolu 20% mas. wartość parametru Δc_{max} wzrasta z 9,3 do 11,4% mas., natomiast Δc_f wzrasta z 4,8 do 6,2% mas. (Tabl. 1). Przebieg wartości przesylenia podczas obniżania temperatury w krystalizatorze jest podobny do wyżej opisanego, odpowiadającego $R_T = 8,33 \cdot 10^{-3} \text{ Ks}^{-1}$. W temperaturze o 10 K niższej od temperatury zarodkowania, T_{cr} (tzn. w temperaturze $T = 323,5 \text{ K}$) przesylenie osiąga średnią wartość około 6,3% mas. i wartość ta praktycznie nie zmienia się aż do temperatury końcowej, T_f ($\Delta c_f = 6,2\%$ mas.) (Rys. 4). Z analizy rys. 5 wynika natomiast, że przy chłodzeniu krystalizatora z liniową szybkością $R_T = 8,33 \cdot 10^{-3} \text{ Ks}^{-1}$ przesylenie w badanym układzie osiąga stabilną wartość po ok. 1200 s od momentu zarodkowania fazy stałej i już po ok. 600 s przy chłodzeniu z $R_T = 16,66 \cdot 10^{-3} \text{ Ks}^{-1}$.

Na rys. 6 przedstawiono zbiorcze porównanie przebiegów wartości przesylenia w roztworach wodnych [21, 22], wodno-metanolowych [23] i wodno-etanolowych kwasu L(+)-askorbinowego. Parametry procesu krystalizacji okresowej oraz instalacja laboratoryjna były jednakowe. Analizując



Rys. 6. Porównanie zmian przesylenia w roztworach o stężeniu początkowym 50% mas. kwasu L(+)-askorbinowego w trakcie ich chłodzenia z liniową szybkością $8,33 \cdot 10^{-3} \text{ Ks}^{-1}$: (o) – roztwór wodny [21, 22], (Δ) – roztwór wodny z dodatkiem 20% mas. metanolu [23], (\square) – roztwór wodny z dodatkiem 20% mas. etanolu

rys. 6 zauważyć można jakościowe podobieństwo zachowania się roztworów trójskładnikowych kwas L(+)-askorbinowy – alkohol – woda w stosunku do układu dwuskładnikowego kwas L(+)-askorbinowy – woda. Pomiedzy charakterystykami odpowiadającymi obu układom trójskładnikowym zachodzą tylko różnice natury ilościowej. W przypadku chłodzenia układów dwuskładnikowych zaobserwowano monotoniczne obniżanie się wartości przesylenia aż do uzyskania w temperaturze końcowej procesu wartości 1,8% mas. Ze względów technologicznych jest to korzystne, gdyż rozładowaniu ulega możliwie największa część przesylenia, co znacznie zwiększa wydajność procesu. Gwałtowne obniżenie się wartości przesylenia w układach trójskładnikowych już na samym początku procesu i jego późniejsza stabilizacja powodują w konsekwencji uzyskanie znacznie większych wartości przesylenia układu w temperaturze końcowej, tj. 3,7 i 4,8% mas., odpowiednio dla MeOH i EtOH. Powoduje to obniżenie wydajności procesu i wyprowadzanie z układu krystalizacyjnego roztworu macierzystego, z którego potencjalnie możliwe staje się uzyskanie dodatkowej masy krystalicznej witaminy C. Można twierdzić, iż w przypadku układów trójskładnikowych, z uwagi na złożone oddziaływania fizykochemiczne w układzie, chłodzenie liniowe jest zarazem chłodzeniem programowanym, którego wynikiem jest uzyskiwanie stałej wartości przesylenia w układzie, z teoretycznego punktu widzenia stabilizujące warunki ruchu masy ze względu na stałość siły napędowej procesu. W układach tych chłodzenie liniowe zapewnia uzyskanie równowagi dynamicznej pomiędzy szybkością wytwarzania przesylenia a jego rozładowaniem w wyniku procesów zarodkowania i wzrostu obecnej w układzie fazy krystalicznej. Przypuszczać należy, iż za efekt ten odpowiedzialne są złożone sprzężenia procesowe powstałe w wyniku jednoczesnego obniżania temperatury układu oraz ruchu masy z roztworu do fazy krystalicznej, co powoduje wyraźną zmianę proporcji składników w roztworze, a tym samym stopniowe zwiększanie intensywności działania składnika wysalającego.

Podsumowanie i wnioski

W procesie krystalizacji okresowej witaminy C w układzie kwas L(+)-askorbinowy – etanol – woda maksymalne przesy-

cenie roztworu (w temperaturze zarodkowania) osiąga stosunkowo duże wartości (9,3–11,4% mas.), mniejsze o około 2% mas. od wartości odpowiadających roztworom wodno-metanolowym w tych samych warunkach procesowych i w tym samym krystalizatorze [23]. Obecność etanolu w badanym układzie powoduje, że przesylenie roztworu gwałtownie maleje wraz z obniżeniem temperatury procesu i osiąga stabilną wartość już po schłodzeniu zawiesiny o ok. 10 K poniżej temperatury zarodkowania – niezależnie od wartości liniowej szybkości chłodzenia zawartości krystalizatora (w roztworach wodno-metanolowych już po schłodzeniu zawiesiny o ok. 13 K [23]). Uwidacznia się tym samym efekt działania wysalającego etanolu (podobnie jak metanolu [23]), którego stężenie w roztworze wzrasta znacząco wraz z obniżaniem temperatury w układzie związanym z jednoczesnym wydzielaniem się kryształów witaminy C. W temperaturze końcowej procesu stężenie etanolu jest większe nawet o 62–65% (podobnie jak metanolu [23]) w odniesieniu do początkowej jego zawartości w roztworze wprowadzanym do krystalizatora. Zauważyć należy, że w roztworach wodnych przesylenie maleje monotonicznie i nie osiąga stałej wartości w pełnym zakresie temperatury $T_{cr} - T_f$ [21, 22].

W przypadku użycia jako czynnika wysalającego EtOH przesylenie w roztworze macierzystym w temperaturze końcowej ($T_f = 283$ K) wynosi 4,8–6,2% mas. i jest o ok. 26–30% większe niż wartość przesylenia w roztworze wodno-metanolowym [23] w porównywalnych warunkach ($R_T = 8,33 \cdot 10^{-3}$ Ks $^{-1}$). Dwukrotne zwiększenie szybkości chłodzenia ($R_T = 8,33 \cdot 10^{-3} \rightarrow 16,66 \cdot 10^{-3}$ Ks $^{-1}$) nie zmienia charakteru zmian przesylenia z temperaturą, istotnie wpływa natomiast na wartość przesylenia w temperaturze końcowej procesu ($\Delta c_f = 4,8 \rightarrow 6,2\%$ mas.). W roztworach wodnych, dla szybkości chłodzenia $R_T = 16,66 \cdot 10^{-3}$ Ks $^{-1}$, wartość przesylenia Δc_f wynosi 5,6% mas., a więc jest mniejsza o 10% [21, 22]. W roztworach z metanolem przesylenie w temperaturze końcowej procesu osiąga jeszcze mniejsze wartości ($\Delta c_f = 4,9\%$ mas.) [23].

Z analizy wyników pomiarów można wnioskować, że proces okresowej krystalizacji witaminy C z roztworów wodno-etanolowych korzystnie jest prowadzić z roztworów zawierających 50% mas. kwasu L(+)-askorbinowego i 20% mas. etanolu, chłodzonych liniowo z umiarkowaną szybkością (nie większą od $R_T = 8,33 \cdot 10^{-3}$ Ks $^{-1}$, tj. 60 K/h). Dla zwiększenia wydajności procesu krystalizacji okresowej zalecane jest również przetrzymanie wytworzonej zawiesiny w temperaturze końcowej procesu przez co najmniej pół godziny w celu redukcji poprocesowego przesylenia szcążkowego pozostającego w roztworze macierzystym. Na podstawie porównania przebiegu zmian wartości przesylenia w roztworach wodnych i wodno-alkoholowych kwasu L(+)-askorbinowego podczas krystalizacji okresowej zalecić można stosowanie metanolu jako czynnika wysalającego, sprzyjającego stosunkowo wysokiej wydajności procesu prowadzonego nawet z dużymi szybkościami chłodzenia.

Oznaczenia

- CV – współczynnik niejednorodności rozmiarów kryształów, [%]
 c_{eq} – rozpuszczalność kwasu L(+)-askorbinowego w roztworze, [% mas.]
 c_{LAA} – stężenie kwasu L(+)-askorbinowego w roztworze, [% mas.]

- c_{EtOH} – stężenie etanolu w roztworze, [% mas.]
 c_{MeOH} – stężenie metanolu w roztworze, [% mas.]
 Δc – przesylenie roztworu, zdefiniowane równ. (1), [% mas.]
 Δc_f – przesylenie roztworu dla temperatury T_f (przesylenie końcowe), [% mas.]
 Δc_{max} – maksymalne przesylenie roztworu, [% mas.]
 D – średnica wewnętrzna krystalizatora, [m]
 d – średnica rury cyrkulacyjnej, [m]
 d_m – średnica mieszadła, [m]
 H – wysokość krystalizatora, [m]
 h – wysokość rury cyrkulacyjnej, [m]
 L_m – średni rozmiar kryształów, [m]
 R_T – szybkość chłodzenia, [K s $^{-1}$]
 T – temperatura, [K]
 T_{cr} – temperatura spontanicznego zarodkowania, [K]
 T_{eq} – temperatura rozpuszczania, [K]
 T_f – temperatura końcowa procesu krystalizacji okresowej, [K]
 ΔT_{max} – maksymalne przechłodzenie roztworu, [K]
 V_w – objętość robocza krystalizatora, [m 3]
 τ_{cr} – czas trwania procesu krystalizacji okresowej (3), [s]

LITERATURA

1. T. Reichstein, A. Grussner: *Helv. Chim. Acta* **17**, 311 (1934).
2. J. Boudrant: *Enzyme Micr. Techn.*, **12**, 322 (1990).
3. M.B. Davies, J. Austin, D. Partridge: *Vitamin C: Its Chemistry and Biochemistry*, Cambridge, The Royal Society of Chemistry 1991.
4. L.O. Šnajdman: *Proizvodstvo Vitaminov, Moskva, Piščevaja Promyšlennost* 1973.
5. A. Matynia, B. Wierzbowska: *Przem. Chem.* **65**, 613 (1986).
6. A. Matynia, B. Wierzbowska: *Przem. Chem.*, **65**, 672 (1986).
7. A. Matynia, B. Wierzbowska: *Przem. Chem.*, **66**, 288 (1987).
8. A. Matynia, B. Wierzbowska: *Inż. Ap. Chem.*, **26**, nr 4, 15 (1987).
9. A. Matynia, B. Wierzbowska: *Przem. Chem.*, **68**, 81 (1989).
10. A. Matynia, B. Wierzbowska: *Przem. Chem.*, **68**, 128 (1989).
11. W. Omar, J. Ulrich: *Cryst. Res. Technol.*, **41**, 431 (2006).
12. W. Omar: *Chem. Eng. Technol.*, **29**, 119 (2006).
13. N. A. Suprunov, A. P. Lyman, V. V. Varentsov, V. V. Streltsov, N. Ju. Smirnov: *Massov. Kristall.*, **3**, 45 (1994).
14. A. Matynia, B. Wierzbowska, Z. Bechtold, E. Kozak: *14th Symposium on Industrial Crystallization*, CD ROM No. 0090, Cambridge, Inst. Chem. Eng., 1999.
15. A. Matynia, B. Wierzbowska, Z. Bechtold: *Inż. Ap. Chem.*, **37**, nr 6, 3 (1998).
16. A. Matynia, B. Wierzbowska, E. Szewczyk: *Pol. J. Chem. Technol.*, **2**, nr 1, 14 (2000).
17. B. Wierzbowska, A. Matynia, K. Piotrowski, J. Koralewska: *Chem. Eng. Proc.*, **46**, 351 (2007).
18. A. Matynia, B. Wierzbowska, E. Szewczyk: *Inż. Ap. Chem.*, **39**, nr 1, 12 (2000).
19. B. Wierzbowska, A. Matynia, E. Ćwiertnia, Z. Bechtold: *Inż. Ap. Chem.*, **43**, nr 4/5, 48 (2004).
20. B. Wierzbowska, A. Matynia, Z. Bechtold, M. Malasińska: *Inż. Chem. Proc.*, **25**, 1771 (2004).
21. B. Wierzbowska, J. Koralewska, K. Piotrowski, A. Matynia, K. Wawrzyniecki: *XIX Ogólnopolska Konferencja Inżynierii Chemicznej i Procesowej*, Rzeszów 2007, 279.
22. B. Wierzbowska, J. Koralewska, K. Piotrowski, A. Matynia, K. Wawrzyniecki: *Chem. Proc. Eng.*, **28**, 475 (2007).
23. B. Bodor, S. Halasz, I. Vassanyi: *12th Symposium on Industrial Crystallization*, Warsaw, 1993, 4.065.
24. B. Bodor, I. Dodony: *Hung. J. Ind. Chem.*, **23**, 289 (1995).
25. B. Bodor, B. G. Lakatos: *Hung. J. Ind. Chem.*, **27**, 297 (1999).
26. A. M. B. Freitas, M. Giuliatti: *15th Symposium on Industrial Crystallization*, CD ROM No. 232, Sorrento, 2002.
27. J. W. Mullin: *Crystallization*, Oxford, Butterworth-Heinemann 1992.
28. Z. Rojkowski, J. Synowiec: *Krystalizacja i krystalizatory*, Warszawa, WNT 1991.
29. N. Kubota, H. Karasawa, T. Kawakami: *J. Chem. Eng. Jpn.*, **11**, 290 (1978).