

# 工业季戊四醇结晶成长速度

周玉新,潘琴,朱华娟,徐谦,郭嘉

(武汉工程大学化工与制药学院,绿色化工过程省部共建教育部重点实验室,湖北武汉430074)

**摘要:**针对传统流化床结晶器中工业季戊四醇结晶成长速度低及产品质量和产率不稳定的问题,在新型撞击流结晶器中开展了工业季戊四醇结晶成长速度的研究实验,采用阿伦尼乌斯公式拟合了结晶器中结晶成长速度系数同温度之间的关系,将撞击流结晶器和传统流化床结晶器中工业季戊四醇结晶成长速度进行了对比.研究表明:撞击流结晶器中结晶成长速度系数高于流化床中结晶成长速度系数;撞击流结晶器和流化床结晶器中的结晶成长速度系数都随温度的升高而增大;实验结果支持撞击流中强烈的微观混合和压力波动促进结晶成长动力学过程的理论推测.

**关键词:**工业季戊四醇;结晶;撞击流结晶器;结晶成长速度

中图分类号:TQ013.2

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2012.08.004

## 0 引言

结晶过程是生产纯净固体最有效的方法之一<sup>[1]</sup>,而工业上生产季戊四醇的过程中,常因操作控制不当而影响到产品质量和产率,但在均匀适当的过饱和度环境下,若能提高结晶成长速度,则可以缩短结晶成长时间,减少设备投资,具有潜在的社会效益和经济效益.

已有实验结果证明,撞击流强烈的微观混合有利于制取超细纳米粉体<sup>[2]</sup>.对于结晶过程,强烈的微观混合和压力波动可以创造适当均匀的过饱和度环境,制得粗大均匀的产品,同时还能提高结晶成长速度.为验证上述推测的合理性,并为撞击流应用于结晶过程奠定基础,分别在撞击流结晶器和流化床结晶器中对工业季戊四醇结晶进行了比较研究.

## 1 实验部分

### 1.1 理论原理

根据晶体生长扩散理论<sup>[3]</sup>,溶液的结晶分两步:

- 溶质通过扩散从静止液层转移到晶体的表面.
- 到达晶体表面的溶质长入晶面,使晶体增大,即表面结晶化反应过程.

动力学方程分别为:

$$G = \frac{dM}{Adt} = k_d \cdot (C - C_i) \quad (\text{扩散过程}) \quad (1)$$

$$G = \frac{dM}{Adt} = k_r \cdot (C_i - C^*) \quad (\text{表面反应过程}) \quad (2)$$

式中: $C_M$ ——结晶成长速度,kg/(m<sup>2</sup>·s); $C$ 、 $C_i$ 、 $C^*$ ——溶液主体浓度、界面浓度和饱和浓度; $A$ ——晶体的表面积; $k_d$ ——扩散过程的传质系数,m/s; $k_r$ ——表面反应速度系数,m/s; $M$ ——晶体质量,kg; $t$ ——时间,s.

根据式(1)和式(2),得到:

$$C_M = \frac{dM}{Adt} = \frac{C - C^*}{\frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_r}} = K_G \cdot (C - C^*) \quad (3)$$

$$\text{其中} \quad \frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_r} \quad (4)$$

$K_G$ :结晶成长速度系数,m/s; $(C - C^*)$ :总推动力的总浓度差,即过饱和度.

式(3)的简化是以一级反应为前提的,而有些物质结晶的表面反应过程并不是一级反应<sup>[4]</sup>.为便于比较撞击流结晶器(ISC)和流化床结晶器(FBC)的结晶成长速度,本研究假定季戊四醇结晶的表面反应过程为一级反应.根据晶种质量的变化来确定结晶成长速度系数.

原料晶体为非球形颗粒,引入面积和体积形状系数 $\varphi_s$ 和 $\varphi_v$ ,则质量 $M$ 和表面积 $A$ 分别为:

$$M = N\varphi_v d_p^3 \rho \quad (5)$$

$$A = N\varphi_s d_p^2 \quad (6)$$

式中: $d_p$ ——晶体体积-面积的平均直径,m; $\rho$ ——晶体密度,kg/m<sup>3</sup>;  $N$ ——晶体的总颗粒数, $N$ 的表达式为:

收稿日期:2012-05-17

作者简介:周玉新(1957-),男,湖北武汉人,教授,硕士研究生导师.研究方向:新型反应器与纳米材料.

$$N = \frac{M_0}{\varphi_v d_{p0}^3 \rho} \quad (7)$$

式中:  $M_0$ ——初始质量, kg;  $d_{p0}$ —— $d_p$  的初始值, m. 根据筛网的上下孔径, 晶体颗粒的平均直径与质量的关系表达式为:

$$d_p = \left( \frac{M}{N \varphi_v \rho} \right)^{1/3} \quad (8)$$

根据式(7)和式(5), 得到

$$A = \frac{\varphi_s}{\varphi_v d_{p0}^3 \rho} M_0^{2/3} M^{2/3} \quad (9)$$

将式(9)带入式(3)后积分, 得到:

$$K_G = \frac{3(M_t^{1/3} - M_0^{1/3}) \varphi_v \rho d_{p0}}{\varphi_s M_0^{1/3} \Delta C_m t} \quad (10)$$

其中,  $\Delta C_m$ ——溶液过饱和度. 对于季戊四醇晶体,  $\varphi_v = 1.26$ ;  $\varphi_s = 8.14$ .

## 1.2 实验装置

撞击流结晶器和流化床结晶器如图 1、图 2.

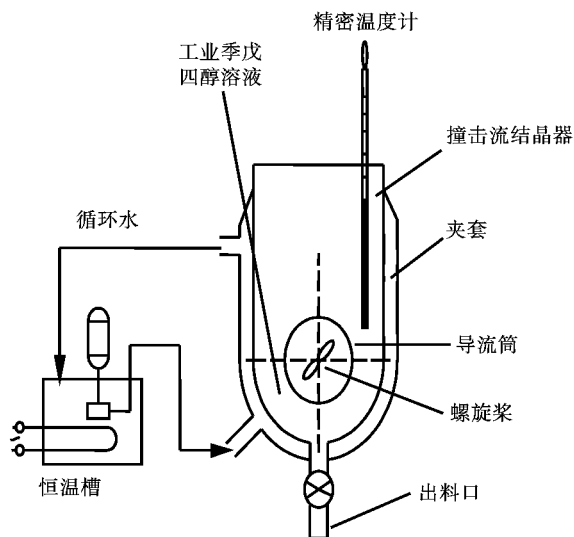


图 1 撞击流结晶器装置示意图

Fig.1 Device diagram of ISC

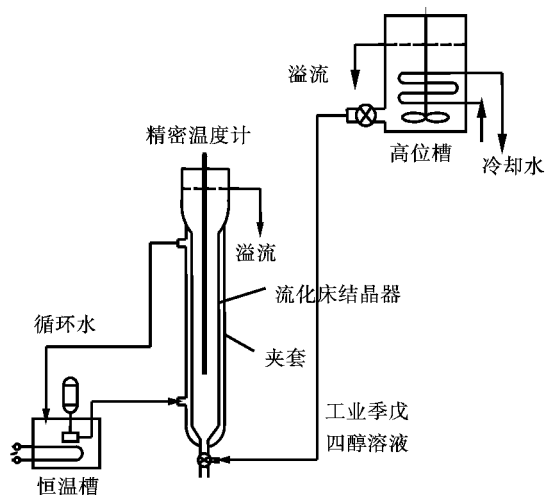


图 2 流化床结晶器装置示意图

Fig.2 Device diagram of FBC

## 1.3 测定方法

### 1.3.1 ISC 中工业季戊四醇结晶成长速度

**a.** 将一定温度下的工业季戊四醇饱和溶液倒入撞击流结晶器中, 并使液面高于导流筒. **b.** 待温度稳定后, 调节夹套内循环水温度, 以  $0.3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的降温速度冷却撞击流结晶器中的溶液, 冷却温度保持在介稳区范围之内. **c.** 待溶液冷却到所需温度之后, 加入质量为  $m_0$  经过筛分的晶种, 在该过饱和溶液中结晶成长一定时间后卸出所有物料. 撞击流结晶器导流筒内螺旋桨的转速为  $400\text{ r}/\text{min}$ . **d.** 晶体(固相)在烘箱中低温干燥( $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ )  $2\text{ h}$ , 干燥后的晶体质量为  $m_t$ .

### 1.3.2 FBC 中工业季戊四醇结晶成长速度

FBC 中工业季戊四醇结晶成长速度的测定与 ISC 中测得方法一致, 只需添加高位槽保持 FBC 的流化. 高位槽有冷却水装置, 用来控制工业季戊四醇溶液的温度.

## 2 结果与讨论

### 2.1 ISC 中工业季戊四醇结晶成长速度

ISC 中工业季戊四醇结晶成长速度见表 1.

### 2.2 FBC 中工业季戊四醇结晶成长速度

FBC 中工业季戊四醇结晶成长速度见表 2. 表中可知, 温度升高结晶成长速度系数增大. 这是因为温度越高, 溶液的粘度越小, 结晶器中的流性越好, 溶质分子的碰撞几率提高, 有利于结晶的形成.

ISC 和 FBC 测定数据的比较列于表 3. 可以明显的看到, 前者测定的总括结晶成长速度系数  $K_{ISC}$  比流化床中测定值  $K_{FBC}$  高. 除了 ISC 中强烈的微观混合和波动促进结晶动力学过程以外, 对上述差异很难作出其他解释.

借助广义 Arrhenius 关系可分别得到两种结晶器中结晶成长速度系数与温度之间的关系:

$$K = K^0 \exp(-E/RT) \quad (11)$$

式中,  $K^0$ ——指前因子,  $K$ ——结晶成长的总速度系数,  $E$ ——Arrhenius 活化能. 回归实验数据得到两种结晶器中不同晶种粒径的平均表观活化能  $E$  列于表 4.

以晶种粒径为  $0.1774\text{ mm}$  为例, 由实验数据拟合了结晶成长速度系数与温度的关系式:

$$\text{ISC: } K_{ISC} = 1.0011 \times \exp\left(-\frac{41190}{RT}\right)$$

$$\text{FBC: } K_{FBC} = 1.3026 \times \exp\left(-\frac{42240}{RT}\right)$$

表 1 ISC 结晶成长实验结果

Table 1 The experimental results of the crystal growth in ISC

筛分直径 $d_{p0}/\text{mm}$	饱和温度/ $^{\circ}\text{C}$	晶体初质量 $M_0/\text{g}$	成长温度/ $^{\circ}\text{C}$	过饱和度 $\Delta C_m/(\text{g}/\text{cm}^3)$	成长时间 $t/\text{s}$	晶体末 质量 $M_t/\text{g}$	结晶成长速度系数 $K_G \times 10^7/(\text{m}/\text{s})$
0.177 4	35.40	0.600 1	29.10	0.016 0	1 800	0.610 8	0.714 9
	39.80	0.575 9	36.10	0.010 6	1 800	0.587 1	1.169 8
	44.90	0.643 2	40.30	0.014 5	3 600	0.688 1	1.538 5
	50.50	0.572 5	44.90	0.019 4	3 600	0.624 7	1.504 8
	55.00	0.688 4	50.20	0.018 0	3 600	0.775 6	2.248 2
0.256 6	35.20	0.604 7	32.00	0.008 3	3 600	0.628 3	4.333 1
	39.30	0.539 6	32.80	0.017 9	1 800	0.606 9	6.453 4
	45.10	0.552 2	40.50	0.014 6	1 800	0.751 3	11.490 5
	50.80	0.616 6	45.60	0.018 2	3 600	0.881 3	10.983 9
	56.00	0.640 0	51.50	0.017 2	3 600	0.954 8	13.280 0
0.384 9	35.00	0.556 7	32.10	0.007 6	3 600	0.615 4	19.365 6
	40.00	0.560 1	37.00	0.008 7	1 800	0.669 5	31.147 2
	45.20	0.653 8	40.00	0.016 4	1 800	0.900 9	32.062 8
	49.20	0.655 0	45.20	0.013 7	1 800	1.057 0	62.229 5
	55.00	0.577 5	50.50	0.016 9	1 800	0.954 5	53.616 9

表 2 FBC 结晶成长实验结果

Table 2 The experimental results of the crystal growth in FBC

筛分直径 $d_{p0}/\text{mm}$	饱和温度/ $^{\circ}\text{C}$	晶体初质量 $M_0/\text{g}$	成长温度/ $^{\circ}\text{C}$	过饱和度 $\Delta C_m/(\text{g}/\text{cm}^3)$	成长时间 $t/\text{s}$	晶体末 质量 $M_t/\text{g}$	结晶成长速度系数 $K_G \times 10^7/(\text{m}/\text{s})$
0.177 4	35.00	0.611 6	29.1.0	0.014 9	1 800	0.620 6	0.632 9
	41.00	0.575 6	36.10	0.014 3	1 800	0.589 3	1.067 5
	45.00	0.517 4	39.30	0.017 8	1 800	0.533 6	1.123 9
	50.10	0.515 5	45.90	0.014 6	1 800	0.531 2	1.333 2
	54.80	0.519 2	50.20	0.017 2	1 800	0.549 7	2.179 5
0.256 6	35.10	0.547 3	32.00	0.008 1	1 800	0.567 8	4.297 3
	41.00	0.568 9	34.80	0.017 8	1 320	0.601 9	4.124 9
	45.00	0.521 9	39.50	0.017 2	1 800	0.582 3	6.238 3
	50.00	0.516 5	45.60	0.015 2	1 800	0.592 9	9.007 8
	55.00	0.579 2	51.50	0.013 3	1 800	0.684 5	12.722 0
0.384 9	35.00	0.596 7	32.10	0.007 6	1 800	0.631 3	10.649 6
	41.10	0.502 3	37.00	0.012 1	1 800	0.552 1	11.435 1
	45.00	0.517 7	39.30	0.017 8	1 800	0.604 4	13.075 9
	40.00	0.534 5	45.30	0.016 3	1 800	0.650 0	18.501 0
	53.00	0.633 1	48.50	0.016 4	1 800	0.849 5	29.015 1

表 3 ISC 和 FBC 中结晶成长速度系数的比较  
Table 3 The measured data comparison of ISC and FBC

筛分直径 $d_{p0}/\text{mm}$	$K_{\text{ISC}} \times 10^7 /$ (m/s)	$K_{\text{FBC}} \times 10^7 /$ (m/s)	$K_{\text{ISC}} /$ $K_{\text{FBC}}$
0.177 4	0.714 9	0.632 9	1.129 6
	1.169 8	1.067 5	1.095 8
	1.538 5	1.123 9	1.368 9
	1.504 8	1.333 2	1.128 7
	2.248 2	2.179 5	1.031 5
0.256 6	4.333 1	4.297 3	1.008 3
	6.453 4	4.124 9	1.564 5
	11.490 5	6.238 3	1.841 9
	10.983 9	9.007 8	1.219 4
	13.280 0	12.722 0	1.043 9
0.384 9	19.365 6	10.649 6	1.818 4
	31.147 2	11.435 1	2.723 8
	32.062 8	13.075 9	2.452 0
	62.229 5	18.501 0	3.363 6
	53.616 9	29.015 1	1.847 9

表 4 工业季戊四醇结晶成长表观活化能  
Table 4 The apparent activation energy of  
industrial - grade pentaerythritol crystal growth

$d_{p0}/\text{mm}$	$E_{\text{ISC}} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$E_{\text{FBC}} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
0.177 4	41.19	42.24
0.256 6	41.69	49.36
0.384 9	49.73	48.77

### 3 结 语

本研究分别在撞击流结晶器和流化床结晶器中进行了工业季戊四醇的结晶成长速度实验研究,并对结晶成长速度系数进行对比,结论如下:

a. 撞击流结晶器中结晶成长速度系数系统高于流化床中结晶成长速度系数。

b. 结晶温度越高,结晶成长速度系数越大。

c. 以晶种粒径 0.177 4 mm 为例,由实验数据拟合的结晶成长速度系数与温度的关系式为:

$$\text{ISC: } K_{\text{ISC}} = 1.001\ 1 \times \exp\left(-\frac{41\ 190}{RT}\right)$$

$$\text{FBC: } K_{\text{FBC}} = 1.302\ 6 \times \exp\left(-\frac{42\ 240}{RT}\right)$$

d. 实验结果支持撞击流中强烈的微观混合和压力波动促进结晶成长动力学过程的理论推测。

#### 参考文献:

- [1] 蒋皎梅. 循环冷却水中碳酸钙结垢介稳区的初步研究[D]. 南京:南京工业大学理学院, 2004.
- [2] 周玉新, 朱华娟, 李哲伦, 等. 撞击流反应制备纳米磷酸锌改进工艺研究[J]. 武汉理工大学学报, 2008, 30(9): 64-67.
- [3] 丁绪怀. 工业结晶[M]. 北京: 化学工业出版社:1985.
- [4] Botsaris G D. Secondary nucleation-a review [M]. New York:Industrial Crystallization, Plenum Press:1976.

## Crystal growth rate of industrial pentaerythritol

ZHOU Yu-xin, PAN Qin, ZHU Hua-juan, XU Qian, GUO Jia

(Key Laboratory of Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** To solve the problem of the industrial-grade pentaerythritol produced in the traditional Fluidized-Bed Crystallizer (FBC) with a low crystal growth rate speed and unstable quality and yield, the crystal growth experiments were conducted in an impinging stream crystallizer (ISC). The relationships between the crystal growth rate coefficients in the crystallizers with the temperatures were fitted by Arrhenius equation. The results of the crystal growth rate by an impinging stream crystallizer were compared with those by a fluidized-bed crystallizer. The results show that the crystal growth rate coefficients in ISC are greater than those in FBC, and the crystal growth rate coefficients increase with the increase of temperature for both ISC and FBC. The experimental results also verify the theoretical speculation that the strong micromixing and the pressure fluctuation in the impinging streams crystallizer promote crystal growth kinetics.

**Key words:** industrial pentaerythritol; crystallization; impinging steam crystallize; crystal growth rate

本文编辑:张 瑞