(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 102553291 A
(43)申请公布日 2012.07.11

(21)申请号 201210050788.8

(22)申请日 2012.02.29

(71)申请人 中粮生物化学(安徽)股份有限公司
地址 233010 安徽省蚌埠市大庆路 73 号

(72)发明人 熊结青 卢宗梅 王勇 许贵珍 顾宗池

(74)专利代理机构 北京润平知识产权代理有限公司 11283
代理人 王浩然 王凤桐

(51)Int.Cl.
B01D 9/02(2006.01)

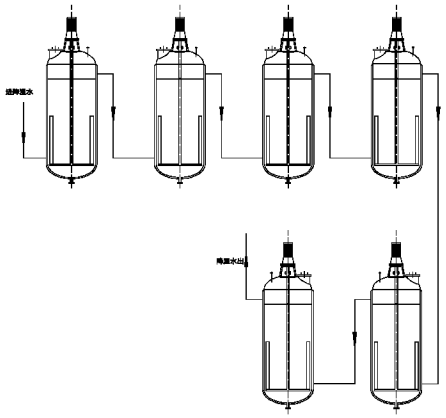
权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图 2 页

(54)发明名称

一种降温结晶的方法

(57)摘要

本发明公开了一种降温结晶的方法，该方法在一种结晶系统中进行，该结晶系统包括多级结晶罐，各级结晶罐的降温装置依次串联连接，且各级结晶罐的罐体互不连通，该方法包括将待结晶物料分别送入各级结晶罐的罐体内，将降温介质从所述结晶系统的起始级结晶罐的降温装置的入口进入，从所述结晶系统的末端级结晶罐的降温装置的出口流出，在起始级结晶罐的待结晶物料结晶完毕后，将该级结晶罐从所述结晶系统中卸除，并将与该级结晶罐相邻的下一级结晶罐作为所述起始级结晶罐。本发明方法，可以满足不同物料同时用于结晶的要求；有效降低了劳动强度，提高了自动化程度；降低了降温介质用量且降低了降温过程的能源消耗；得到的晶体颗粒较大且均匀。



CN 102553291 A

1. 一种降温结晶的方法，该方法在一种结晶系统中进行，该结晶系统包括多级结晶罐，各级结晶罐的降温装置依次串联连接，且各级结晶罐的罐体互不连通，该方法包括将待结晶物料分别送入各级结晶罐的罐体内，将降温介质从所述结晶系统的起始级结晶罐的降温装置的入口进入，从所述结晶系统的末端级结晶罐的降温装置的出口流出，在起始级结晶罐的待结晶物料结晶完毕后，将该级结晶罐从所述结晶系统中卸除，并将与该级结晶罐相邻的下一级结晶罐作为所述起始级结晶罐。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其中，所述方法还包括在所述结晶系统的末端增加结晶罐，以使待结晶物料结晶完毕后的结晶罐被卸除后所述结晶系统的结晶罐的级数不变。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其中，末端级结晶罐的降温装置的入口处的降温介质与该结晶罐内待结晶物料的温度差为 4-20℃。

4. 根据权利要求 1-3 中任意一项所述的方法，其中，所述结晶系统由 6-12 级结晶罐组成。

5. 根据权利要求 4 所述的方法，其中，所述结晶系统由 8-10 级结晶罐组成。

6. 根据权利要求 1-5 中任意一项所述的方法，其中，所述结晶罐为夹套结晶罐，降温装置为夹套。

7. 根据权利要求 1-6 中任意一项所述的方法，其中，所述待结晶物料为柠檬酸溶液，所述柠檬酸溶液的浓度为 69-72 重量％，纯度为 99％以上，温度为 45-70℃。

8. 根据权利要求 7 所述的方法，其中，所述结晶系统的起始级结晶罐的降温装置的入口处的降温介质的温度为 4-20℃。

9. 根据权利要求 8 所述的方法，其中，所述结晶系统的起始级结晶罐的降温装置的入口处的降温介质的温度为 5-10℃。

10. 根据权利要求 7-9 中任意一项所述的方法，其中，控制进入所述结晶系统的起始级结晶罐的降温装置的降温介质的温度和流量使所述结晶系统的起始级结晶罐的柠檬酸溶液的降温速度为 1-6℃ / 小时。

11. 根据权利要求 10 所述的方法，其中，控制进入所述结晶系统的起始级结晶罐的降温装置的降温介质的温度和流量使所述结晶系统的起始级结晶罐的柠檬酸溶液的降温速度为 2-3℃ / 小时。

12. 根据权利要求 7-11 中任意一项所述的方法，其中，该方法还包括在罐体内的柠檬酸溶液的温度降低至 38-45℃时，向该罐体内加入无水柠檬酸晶种，相对于所述柠檬酸溶液中每千克的柠檬酸，所述无水柠檬酸晶种的加入量为 0.2-1 克。

13. 根据权利要求 12 所述的方法，其中，所述无水柠檬酸晶种的颗粒度为 80-500 目，优选为 80-200 目。

一种降温结晶的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种降温结晶的方法。

背景技术

[0002] 柠檬酸的降温结晶通常使用单个结晶罐的分批操作方式（间歇式结晶操作），即将浓缩后的柠檬酸溶液加入结晶罐中，然后进行降温结晶，过程中控制降温速率，最终得到一水柠檬酸晶体。由于单个结晶罐的体积有限，在工业化生产中如果要满足产量和传热面积的要求，势必需要大量的单个结晶罐（20-100 个）同时进行结晶生产。另外，因为用于降温的水（降温介质）的温度相对稳定，而多个结晶罐中浓缩后的柠檬酸溶液的温度（结晶物料的温度）是在变化的，所以导致二者的温差产生变化，要控制每个结晶罐的降温速度需要大量劳力。降温水与物料温差大，结晶罐为夹套结晶罐时，结晶罐内壁易结垢，影响传热和产品质量；罐壁处过饱和度大，过程中二次成核量大，导致得到的晶体颗粒细小，且晶形较差。

[0003] 与间歇式结晶操作相对的，连续式结晶操作将柠檬酸溶液连续加入结晶罐中，一水柠檬酸晶浆液连续流出，固液分离后干燥得到一水柠檬酸晶体。连续式结晶操作虽然具有以下的优点：

[0004] (1) 经济效益较好，设备利用率高，投入少，操作费用较低；

[0005] (2) 产能大，且不需要增加劳力；

[0006] (3) 操作参数较为固定。

[0007] 但是，连续式结晶操作也有其不容忽视的缺点，如：

[0008] (i) 在换热面上及与自由液面接触的器壁上容易结晶垢，并不断积累，在运行的后期，操作条件及产品质量逐步恶化，因而需要停机清理，清理周期通常在 50 ～ 2000 小时之间；

[0009] (ii) 与控制良好的分批结晶操作相比，连续操作的产品平均粒度较小；

[0010] (iii) 操作参数的确定需要技术人员具有较高的知识水平及较丰富的生产经验，尽管操作参数较为固定，但晶体粒度分布的波动也无法避免。

[0011] 一水柠檬酸降温结晶通常采用单罐间歇结晶操作工艺，重要的原因之一是用于结晶的物料不同。经过精制后的柠檬酸溶液经浓缩后用于结晶，固液分离后得到的母液（一母）经浓缩后再次用于结晶，一母结晶固液分离后得到的母液（二母）经浓缩后再次用于结晶，通常五母不再用于结晶。随着结晶次数的增加母液质量下降，得到的柠檬酸晶体质量也同样下降，在结晶过程中需要将各种母液分开结晶，显然一套连续结晶装置不能够满足要求，如果每种物料各采用一套结晶装置，那么连续结晶的优越性将得不到体现。

发明内容

[0012] 本发明的目的是为了克服现有技术中间歇式结晶操作和连续式结晶操作的缺点，提供一种新的降温结晶方法。

[0013] 本发明的发明人在研究中意外发现，将各级结晶罐的降温介质依次串联，而各级结晶罐的罐体相互独立，即各级结晶罐的罐体互不连通，可以克服现有技术中间歇式结晶操作和连续式结晶操作的缺点。因此，为了实现上述目的，本发明提供了一种降温结晶的方法，该方法在一种结晶系统中进行，该结晶系统包括多级结晶罐，各级结晶罐的降温装置依次串联连接，且各级结晶罐的罐体互不连通，该方法包括将待结晶物料分别送入各级结晶罐的罐体内，将降温介质从所述结晶系统的起始级结晶罐的降温装置的入口进入，从所述结晶系统的末端级结晶罐的降温装置的出口流出，在起始级结晶罐的待结晶物料结晶完毕后，将该级结晶罐从所述结晶系统中卸除，并将与该级结晶罐相邻的下一级结晶罐作为所述起始级结晶罐。

[0014] 优选地，所述方法还包括在所述结晶系统的末端增加结晶罐，以使待结晶物料结晶完毕后的结晶罐被卸除后所述结晶系统的结晶罐的级数不变。

[0015] 本发明方法，由于各罐物料之间没有混合，所以可以满足不同物料同时用于结晶的要求；只需要控制起始级结晶罐中的降温速度，即可使整个结晶系统的降温速度符合要求，使得到的晶体形状规则粒度均匀且较大，有效降低了劳动强度，提高了自动化程度；除起始级结晶罐以外其它级结晶罐的降温介质都是上一级结晶罐使用后的降温介质，降低了降温介质用量且降低了降温过程的能源消耗，同时降低了降温介质与物料之间的温差，降低了二次成核量，使得到的晶体颗粒较大且均匀。本发明方法简单易行，降低了生产运行成本，具有较高的工业实用价值，可广泛应用于工业生产。

[0016] 本发明的其他特征和优点将在随后的具体实施方式部分予以详细说明。

附图说明

[0017] 图 1 是根据本发明的降温结晶的方法的降温水（降温介质）的流向的示意图。

[0018] 图 2 是根据本发明的方法的一种具体实施方式的设备的示意图。

具体实施方式

[0019] 以下结合附图对本发明的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是，此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明，并不用于限制本发明。

[0020] 如图 1 所示，本发明提供了一种降温结晶的方法，该方法在一种结晶系统中进行，该结晶系统包括多级结晶罐，各级结晶罐的降温装置依次串联连接，且各级结晶罐的罐体互不连通，该方法包括将待结晶物料分别送入各级结晶罐的罐体内，将降温介质（附图中用降温水表示）从结晶系统的起始级结晶罐的降温装置的入口进入，从结晶系统的末端级结晶罐的降温装置的出口流出，在起始级结晶罐的待结晶物料结晶完毕后，将该级结晶罐从结晶系统中卸除，并将与该级结晶罐相邻的下一级结晶罐作为起始级结晶罐。

[0021] 根据本发明，尽管降温结晶的方法在一种结晶系统中进行，该结晶系统包括多级结晶罐，各级结晶罐的降温装置依次串联连接，且各级结晶罐的罐体互不连通，该方法包括将待结晶物料分别送入各级结晶罐的罐体内，将降温介质从结晶系统的起始级结晶罐的降温装置的入口进入，从结晶系统的末端级结晶罐的降温装置的出口流出，在起始级结晶罐的待结晶物料结晶完毕后，将该级结晶罐从结晶系统中卸除，并将与该级结晶罐相邻的下一级结晶罐作为起始级结晶罐，即可实现本发明的目的，即不同物料可以同时用于降温结

晶；只需要控制起始级结晶罐中的降温速度即可控制整个结晶系统的降温速度；降低降温介质用量且降低降温过程中的能源消耗；降低降温介质与物料之间的温差。但优选情况下，为了使本发明的降温结晶方法能够持续进行下去，本发明方法还包括在结晶系统的末端增加结晶罐，以使待结晶物料结晶完毕后的结晶罐被卸除后结晶系统的结晶罐的级数不变。

[0022] 本发明中，为了保证每级结晶罐的设备利用率，优选情况下，末端级结晶罐的降温装置的入口处的降温介质与该结晶罐内待结晶物料的温度差为 4-20℃。

[0023] 本发明中，结晶系统优选由 6-12 级结晶罐组成，进一步优选由 8-10 级结晶罐组成。本发明中，结晶罐的级根据结晶系统中，按照降温介质的流向的结晶罐的顺序来确定，起始级结晶罐即为按照降温介质的流向处于结晶系统首位级的结晶罐，末端级结晶罐即为按照降温介质的流向处于结晶系统末位级的结晶罐，降温介质由起始级结晶罐的降温装置的入口进入，流经结晶系统中各级结晶罐的降温装置后从末端级结晶罐的降温装置的出口流出。每级结晶罐可包括一个或多个并联连接的结晶罐。

[0024] 对于本发明方法的结晶罐的种类无特殊要求，可以采用各种结晶罐，为了达到更好的结晶效果，结晶罐优选为夹套结晶罐，当结晶罐优选为夹套结晶罐时，降温装置为夹套。本领域技术人员应该理解的是，夹套结晶罐内具有搅拌装置，以使罐体内的待结晶物料温度均匀和利于传质。

[0025] 本发明方法，对于待结晶物料的种类无特殊要求，只要该待结晶物料可以通过降温结晶的方式进行结晶即可，例如待结晶物料可以为柠檬酸溶液。本领域技术人员应该理解的是，柠檬酸溶液一般通过微生物发酵方法获得，即通过将淀粉质原料液化、发酵、过滤、中和、酸解、脱色、离交、浓缩后得到，一般通过该方法得到的柠檬酸溶液的浓度为 69-72 重量%，纯度为 99%以上，温度为 45-70℃。因此，采用本发明提供的降温结晶方法进行结晶的柠檬酸溶液浓度优选为 69-72 重量%，纯度优选为 99%以上，温度优选为 45-70℃。

[0026] 本发明中，进行降温结晶所采用的降温介质的温度可根据待结晶物料的种类和温度进行选择，对于上述柠檬酸溶液，降温介质的温度优选为 4-20℃，进一步优选为 5-10℃，本领域技术人员应该理解的是，降温介质进入结晶罐的降温装置后温度会发生变化，因此，此处所述的降温介质的温度优选为 4-20℃，进一步优选为 5-10℃，是指结晶系统的起始级结晶罐的降温装置的入口处的降温介质的温度，即是指降温介质还未进入结晶系统时的温度。

[0027] 对于降温介质的种类无特殊要求，可以采用本领域常用的各种降温介质，例如水。本发明中，降温水即是指用于降温的水。

[0028] 本领域技术人员应该理解的是，采用本发明的降温结晶的方法，进入起始级结晶罐的降温装置中的降温介质的温度要低于进入其他级结晶罐的降温装置中的降温介质的温度，在其他条件相同的情况下，起始级结晶罐中的待结晶物料的降温速度较之其他级结晶罐中的待结晶物料的降温速度要快。降温速度影响结晶效果，降温速度慢，结晶效果好，因此，只要起始级结晶罐的柠檬酸溶液的降温速度控制在利于结晶的范围内，那么整个结晶系统的各级结晶罐的柠檬酸溶液的降温速度都利于结晶。对于柠檬酸溶液，优选地，控制进入结晶系统的起始级结晶罐的降温装置的降温介质的温度和流量使结晶系统的起始级结晶罐的柠檬酸溶液的降温速度为 1-6℃ / 小时；进一步优选地，控制进入结晶系统的起始级结晶罐的降温装置的降温介质的温度和流量使结晶系统的起始级结晶罐的柠檬酸溶液

的降温速度为 2-3℃ / 小时。因此，本发明提供的降温结晶方法，只需控制结晶系统的起始级结晶罐的降温速度即可。

[0029] 为了使柠檬酸溶液更好地进行结晶，本发明方法优选还包括在罐体内的柠檬酸溶液的温度降低至 38-45℃时，向该罐体内加入无水柠檬酸晶种，相对于柠檬酸溶液中每千克的柠檬酸，无水柠檬酸晶种的加入量优选为 0.2-1 克。无水柠檬酸晶种的颗粒度优选为 80-500 目，进一步优选为 80-200 目。

[0030] 本发明方法可以采用本领域技术人员所能想到的各种方式进行，例如，可以采用如图 2 所示的设备进行，包括起始阶段和稳定循环阶段 ：

[0031] 起始阶段 ：将柠檬酸溶液送入第一级结晶罐的罐体内，降温介质从第一级结晶罐的降温装置的入口进入，从第一级结晶罐的降温装置的出口流出，每当第一级结晶罐的罐体内的柠檬酸溶液降低 5-15℃时，串联一级结晶罐，使降温介质从第一级结晶罐的降温装置的入口进入，从串联连接的最后一级结晶罐的降温装置的出口流出，当第一级结晶罐的罐体内的柠檬酸溶液的温度为 10-25℃时，此时串联连接的各级结晶罐构成结晶系统，将此时位于结晶系统末位级的结晶罐标记为罐 A，将第一级结晶罐从结晶系统中卸除，将与第一级结晶罐相邻的下一级结晶罐作为起始级结晶罐，并在结晶系统的末端增加结晶罐，以使结晶系统的结晶罐的级数不变，降温介质从起始级结晶罐的降温装置的入口进入，从末端级结晶罐的降温装置的出口流出，每当起始级结晶罐的罐体内的柠檬酸溶液的温度为 10-25℃时，将该级结晶罐从结晶系统中卸除，并将与该级结晶罐相邻的下一级结晶罐作为起始级结晶罐，并在结晶系统的末端增加结晶罐，以使结晶系统的结晶罐的级数不变，如此进行直至罐 A 作为起始级结晶罐。

[0032] 稳定循环阶段 ：起始阶段结束即进入稳定循环阶段，降温介质从结晶系统的起始级结晶罐的降温装置的入口进入，从结晶系统的末端级结晶罐的降温装置的出口流出，在起始级结晶罐的罐体内的柠檬酸溶液的温度为 10-25℃时，将该级结晶罐从结晶系统中卸除，并在结晶系统的末端增加结晶罐，以使结晶系统的结晶罐的级数不变，并将与卸除的结晶罐相邻的下一级结晶罐作为起始级结晶罐。

[0033] 本发明中，控制降温介质流向的方式无特殊要求，可以采用本领域技术人员所能想到的各种方式控制，例如通过阀门控制。

[0034] 结合图 2，本发明优选的实施方式描述如下 ：

[0035] 起始阶段 ：将浓度为 69-72 重量％，纯度为 99％以上，温度为 45-70℃的柠檬酸溶液装入第一级结晶罐的罐体内，从第一级结晶罐的夹套的入口通入温度为 5-10℃的降温水，通过阀门控制使降温水从第一级结晶罐的夹套的入口进入，从第一级结晶罐的夹套的出口流出，并控制进入第一级结晶罐的夹套中的降温水的温度和流量使第一级结晶罐的罐体内的柠檬酸溶液的降温速度为 2-3℃ / 小时。

[0036] 每当第一级结晶罐的罐体内的柠檬酸溶液降低 5-15℃时，通过阀门控制串联一级结晶罐，结晶罐的罐体内装有浓度为 69-72 重量％，纯度为 99％以上，温度为 45-70℃的柠檬酸溶液，使降温水从第一级结晶罐的夹套的入口进入，从串联连接的最后一级结晶罐的夹套的出口流出。第一级结晶罐可以每次降低相同的温度串联一级结晶罐，也可以每次降低不同的温度串联一级结晶罐，只要每次降温在 5-15℃内即可，为了操作方便，优选第一级结晶罐每次降低相同的温度串联一级结晶罐。

[0037] 在每级结晶罐的罐体内的柠檬酸溶液的温度降至 38-45℃，向该罐体内加入颗粒度为 80-200 目的无水柠檬酸晶种，相对于该罐体内的柠檬酸溶液中每千克的柠檬酸，无水柠檬酸晶种的加入量为 0.2-1 克。

[0038] 当第一级结晶罐的罐体内的柠檬酸溶液的温度为 10-25℃时，此时串联连接的各级结晶罐构成结晶系统，将此时位于结晶系统末位级的结晶罐标记为罐 A，将第一级结晶罐从结晶系统中卸除，将与第一级结晶罐相邻的下一级结晶罐作为起始级结晶罐，并在结晶系统的末端增加一级结晶罐，即再串联一级结晶罐，以使结晶系统的结晶罐的级数不变，使降温水从起始级结晶罐的夹套的入口进入，从末端级结晶罐的夹套的出口流出，控制进入起始级结晶罐的夹套的降温水的温度和流量，使起始级结晶罐的罐体内的柠檬酸溶液的降温速度为 2-3℃ / 小时。

[0039] 每当起始级结晶罐的罐体内的柠檬酸溶液的温度为 10-25℃时，将该级结晶罐从结晶系统中卸除，并将与该级结晶罐相邻的下一级结晶罐作为起始级结晶罐，并在结晶系统的末端增加一级结晶罐，即保持结晶系统的结晶罐的级数不变，如此进行直至罐 A 作为起始级结晶罐。每次从结晶系统中卸除结晶罐时，结晶罐的罐体内的柠檬酸溶液的温度可以相同，也可以不同，只要在 10-25℃即可，为了操作方便，优选地，每次从结晶系统中卸除结晶罐时，结晶罐的罐体内的柠檬酸溶液的温度相同。

[0040] 稳定循环阶段 :起始阶段结束即进入稳定循环阶段，降温水从结晶系统的起始级结晶罐的夹套的入口进入，从结晶系统的末端级结晶罐的夹套的出口流出，结晶罐的罐体内装有浓度为 69-72 重量％，纯度为 99％以上，温度为 45-70℃的柠檬酸溶液，控制进入起始级结晶罐的夹套的降温水的温度和流量，使起始级结晶罐的罐体内的柠檬酸溶液的降温速度为 2-3℃ / 小时，在起始级结晶罐的罐体内的柠檬酸溶液的温度为 10-25℃时，将该级结晶罐从结晶系统中卸除，并在结晶系统的末端增加结晶罐，以使结晶系统的结晶罐的级数不变，并将与卸除的结晶罐相邻的下一级结晶罐作为起始级结晶罐。

[0041] 另外，本领域技术人员应该理解的是，将结晶罐从结晶系统中卸除后，还包括将结晶罐的罐体内的溶液和晶体排出，进行固液分离，将所得固体烘干后得到一水柠檬酸晶体。对于固液分离和烘干的方式为本领域公知常识，在此不再赘述。对于烘干的温度和时间无特殊要求，可以采用本领域常用的温度和时间，例如在 35-45℃下烘干 0.3-0.6h。

[0042] 以上结合附图详细描述了本发明的优选实施方式，但是，本发明并不限于上述实施方式中的具体细节，在本发明的技术构思范围内，可以对本发明的技术方案进行多种简单变型，这些简单变型均属于本发明的保护范围。

[0043] 另外需要说明的是，在上述具体实施方式中所描述的各个具体技术特征，在不矛盾的情况下，可以通过任何合适的方式进行组合，为了避免不必要的重复，本发明对各种可能的组合方式不再另行说明。

[0044] 此外，本发明的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合，只要其不违背本发明的思想，其同样应当视为本发明所公开的内容。

[0045] 实施例

[0046] 以下的实施例将对本发明作进一步的说明，但并不因此限制本发明。

[0047] 在以下实施例和对比例中 :

[0048] 结晶罐的料液容积为 6.3m^3，装入的柠檬酸溶液的体积为 6m^3。

[0049] 实施例 1

[0050] 该实施例用于说明本发明提供的降温结晶方法。

[0051] 起始阶段 :将浓度为 70 重量%、纯度为 99.6%、温度为 65℃的柠檬酸溶液装入第一级结晶罐的罐体内,从第一级结晶罐的夹套的入口通入温度为 8℃的降温水,通过阀门控制使降温水从第一级结晶罐的夹套的入口进入,从第一级结晶罐的夹套的出口流出,并控制进入第一级结晶罐的夹套中的降温水的温度和流量使第一级结晶罐的罐体内的柠檬酸溶液的降温速度为 2-3℃ / 小时。

[0052] 每当第一级结晶罐的罐体内的柠檬酸溶液降低 6℃时,通过阀门控制串联一级结晶罐,结晶罐的罐体内装有浓度为 69-72 重量%,纯度为 99%以上,温度为 45-70℃的柠檬酸溶液,此时降温水从第一级结晶罐的夹套的入口进入,从串联连接的最后一级结晶罐的夹套的出口流出。

[0053] 在每级结晶罐的罐体内的柠檬酸溶液的温度降至 42℃,向该罐体内加入颗粒度为 80-200 目的无水柠檬酸晶种,相对于该罐体内的柠檬酸溶液中每千克的柠檬酸,无水柠檬酸晶种的加入量为 0.5 克。

[0054] 当第一级结晶罐的罐体内的柠檬酸溶液的温度为 15℃时,此时串联连接的各级结晶罐构成结晶系统,将此时位于结晶系统末位级的结晶罐标记为罐 A,将第一级结晶罐从结晶系统中卸除,并在结晶系统的末端增加一级结晶罐,即再串联一级结晶罐,以使结晶系统的结晶罐的级数不变,使降温水从起始级结晶罐的夹套的入口进入,从末端级结晶罐的夹套的出口流出,控制进入起始级结晶罐的夹套的降温水的温度和流量,使起始级结晶罐的罐体内的柠檬酸溶液的降温速度为 2-3℃ / 小时。

[0055] 每当起始级结晶罐的罐体内的柠檬酸溶液的温度为 15℃时,将该级结晶罐从结晶系统中卸除,并将与该级结晶罐相邻的下一级结晶罐作为起始级结晶罐,并在结晶系统的末端增加一级结晶罐,即保持降温系统的结晶罐的级数不变,如此进行直至罐 A 作为起始级结晶罐。

[0056] 稳定循环阶段 :起始阶段结束即进入稳定循环阶段,降温水从结晶系统的起始级结晶罐的夹套的入口进入,从结晶系统的末端级结晶罐的夹套的出口流出,结晶罐的罐体内装有浓度为 69-72 重量%,纯度为 99%以上,温度为 45-70℃的柠檬酸溶液,控制进入起始级结晶罐的夹套的降温水的温度和流量,使起始级结晶罐的罐体内的柠檬酸溶液的降温速度为 2-3℃ / 小时,在起始级结晶罐的罐体内的柠檬酸溶液的温度为 15℃时,将该级结晶罐从结晶系统中卸除,并在结晶系统的末端增加结晶罐,以使结晶系统的结晶罐的级数不变,并将与卸除的结晶罐相邻的下一级结晶罐作为起始级结晶罐。依此类推,使降温结晶不断循环进行下去。

[0057] 将卸除的结晶罐的罐体内的溶液和晶体排出,进行固液分离,将所得固体在 45℃下烘干 0.3h 得到一水柠檬酸晶体。

[0058] 取稳定循环阶段离心、烘干后的一水柠檬酸晶体中的任意 100g 进行分筛,得到一水柠檬酸晶体的粒度分布 (重量%) 见表 1。

[0059] 实施例 2

[0060] 该实施例用于说明本发明提供的降温结晶方法。

[0061] 起始阶段 :将浓度为 72 重量%、纯度为 99.5%、温度为 70℃的柠檬酸溶液装入第

一级结晶罐的罐体内，从第一级结晶罐的夹套的入口通入温度为 10℃的降温水，通过阀门控制使降温水从第一级结晶罐的夹套的入口进入，从第一级结晶罐的夹套的出口流出，并控制进入第一级结晶罐的夹套中的降温水的温度和流量使第一级结晶罐的罐体内的柠檬酸溶液的降温速度为 2-3℃ / 小时。

[0062] 每当第一级结晶罐的罐体内的柠檬酸溶液降低 5℃时，通过阀门控制串联一级结晶罐，结晶罐的罐体内装有浓度为 69-72 重量％，纯度为 99％以上，温度为 45-70℃的柠檬酸溶液，此时降温水从第一级结晶罐的夹套的入口进入，从串联连接的最后一级结晶罐的夹套的出口流出。

[0063] 在每级结晶罐的罐体内的柠檬酸溶液的温度降至 38℃，向该罐体内加入颗粒度为 80-200 目的无水柠檬酸晶种，相对于该罐体内的柠檬酸溶液中每千克的柠檬酸，无水柠檬酸晶种的加入量为 1 克。

[0064] 当第一级结晶罐的罐体内的柠檬酸溶液的温度为 25℃时，此时串联连接的各级结晶罐构成结晶系统，将此时位于结晶系统末位级的结晶罐标记为罐 A，将第一级结晶罐从结晶系统中卸除，并在结晶系统的末端增加一级结晶罐，即再串联一级结晶罐，以使结晶系统的结晶罐的级数不变，使降温水从起始级结晶罐的夹套的入口进入，从末端级结晶罐的夹套的出口流出，控制进入起始级结晶罐的夹套的降温水的温度和流量，使起始级结晶罐的罐体内的柠檬酸溶液的降温速度为 2-3℃ / 小时。

[0065] 每当起始级结晶罐的罐体内的柠檬酸溶液的温度为 25℃时，将该级结晶罐从结晶系统中卸除，并将与该级结晶罐相邻的下一级结晶罐作为起始级结晶罐，并在结晶系统的末端增加一级结晶罐，即保持降温系统的结晶罐的级数不变，如此进行直至罐 A 作为起始级结晶罐。

[0066] 稳定循环阶段 :起始阶段结束即进入稳定循环阶段，降温水从结晶系统的起始级结晶罐的夹套的入口进入，从结晶系统的末端级结晶罐的夹套的出口流出，结晶罐的罐体内装有浓度为 69-72 重量％，纯度为 99％以上，温度为 45-70℃的柠檬酸溶液，控制进入起始级结晶罐的夹套的降温水的温度和流量，使起始级结晶罐的罐体内的柠檬酸溶液的降温速度为 2-3℃ / 小时，在起始级结晶罐的罐体内的柠檬酸溶液的温度为 25℃时，将该级结晶罐从结晶系统中卸除，并在结晶系统的末端增加结晶罐，以使结晶系统的结晶罐的级数不变，并将与卸除的结晶罐相邻的下一级结晶罐作为起始级结晶罐。依此类推，使降温结晶不断循环进行下去。

[0067] 将卸除的结晶罐的罐体内的溶液和晶体排出，进行固液分离，将所得固体在 35℃下烘干 0.6h 得到一水柠檬酸晶体。

[0068] 取稳定循环阶段离心、烘干后的一水柠檬酸晶体中的任意 100g 进行分筛，得到一水柠檬酸晶体的粒度分布（重量％）见表 1。

[0069] 实施例 3

[0070] 该实施例用于说明本发明提供的降温结晶方法。

[0071] 起始阶段 :将浓度为 69 重量％、纯度为 99.8％、温度为 60℃的柠檬酸溶液装入第一级结晶罐的罐体内，从第一级结晶罐的夹套的入口通入温度为 5℃的降温水，通过阀门控制使降温水从第一级结晶罐的夹套的入口进入，从第一级结晶罐的夹套的出口流出，并控制进入第一级结晶罐的夹套中的降温水的温度和流量使第一级结晶罐的罐体内的柠檬酸

溶液的降温速度为 2-3℃ / 小时。

[0072] 每当第一级结晶罐的罐体内的柠檬酸溶液降低 5℃时，通过阀门控制串联一级结晶罐，结晶罐的罐体内装有浓度为 69-72 重量％，纯度为 99％以上，温度为 45-70℃的柠檬酸溶液，此时降温水从第一级结晶罐的夹套的入口进入，从串联连接的最后一级结晶罐的夹套的出口流出。

[0073] 在每级结晶罐的罐体内的柠檬酸溶液的温度降至 45℃，向该罐体内加入颗粒度为 80-200 目的无水柠檬酸晶种，相对于该罐体内的柠檬酸溶液中每千克的柠檬酸，无水柠檬酸晶种的加入量为 0.2 千克。

[0074] 当第一级结晶罐的罐体内的柠檬酸溶液的温度为 10℃时，此时串联连接的各级结晶罐构成结晶系统，将此时位于结晶系统末位级的结晶罐标记为罐 A，将第一级结晶罐从结晶系统中卸除，并在结晶系统的末端增加一级结晶罐，即再串联一级结晶罐，以使结晶系统的结晶罐的级数不变，使降温水从起始级结晶罐的夹套的入口进入，从末端级结晶罐的夹套的出口流出，控制进入起始级结晶罐的夹套的降温水的温度和流量，使起始级结晶罐的罐体内的柠檬酸溶液的降温速度为 2-3℃ / 小时。

[0075] 每当起始级结晶罐的罐体内的柠檬酸溶液的温度为 10℃时，将该级结晶罐从结晶系统中卸除，并将与该级结晶罐相邻的下一级结晶罐作为起始级结晶罐，并在结晶系统的末端增加一级结晶罐，即保持降温系统的结晶罐的级数不变，如此进行直至罐 A 作为起始级结晶罐。

[0076] 稳定循环阶段 :起始阶段结束即进入稳定循环阶段，降温水从结晶系统的起始级结晶罐的夹套的入口进入，从结晶系统的末端级结晶罐的夹套的出口流出，结晶罐的罐体内装有浓度为 69-72 重量％，纯度为 99％以上，温度为 45-70℃的柠檬酸溶液，控制进入起始级结晶罐的夹套的降温水的温度和流量，使起始级结晶罐的罐体内的柠檬酸溶液的降温速度为 2-3℃ / 小时，在起始级结晶罐的罐体内的柠檬酸溶液的温度为 10℃时，将该级结晶罐从结晶系统中卸除，并在结晶系统的末端增加结晶罐，以使结晶系统的结晶罐的级数不变，并将与卸除的结晶罐相邻的下一级结晶罐作为起始级结晶罐。依此类推，使降温结晶不断循环进行下去。

[0077] 将卸除的结晶罐的罐体内的溶液和晶体排出，进行固液分离，将所得固体在 40℃下烘干 0.4h 得到一水柠檬酸晶体。

[0078] 取稳定循环阶段离心、烘干后的一水柠檬酸晶体中的任意 100g 进行分筛，得到一水柠檬酸晶体的粒度分布（重量％）见表 1。

[0079] 表 1

[0080]

	＞10 目	10-20 目	20-30 目	30-40 目	40-50 目	50-60 目	60-70 目	70-80 目	＜80 目
实施例 1	0.23	87.60	9.19	1.37	0.77	0.40	0.21	0.12	0.11
实施例 2	0.42	88.87	6.27	2.23	1.39	0.44	0.27	0.11	0
实施例 3	0.31	86.58	8.31	2.77	1.12	0.47	0.21	0.13	0.10

[0081] 注：表中的数值的单位为重量%。

[0082] 从表 1 中的数据可以看出，采用本发明方法对柠檬酸溶液进行降温结晶，得到的一水柠檬酸晶体的粒度主要分布在 10-20 目，粒度均匀且较大。

[0083] 本发明方法，由于各罐物料之间没有混合，所以可以满足不同物料同时用于结晶

的要求；只需要控制起始级结晶罐中的降温速度，即可使整个降温系统的降温速度符合要求，使得到的晶体形状规则粒度均匀且较大，有效降低了劳动强度，提高了自动化程度；除起始级结晶罐以外其它级结晶罐的降温介质都是上一级结晶罐使用后的降温介质，降低了降温介质用量且降低了降温过程的能源消耗，同时降低了降温介质与物料之间的温差，降低了二次成核量，使得到的晶体颗粒较大且均匀。本发明方法简单易行，降低了生产运行成本，具有较高的工业实用价值，可广泛应用于工业生产。

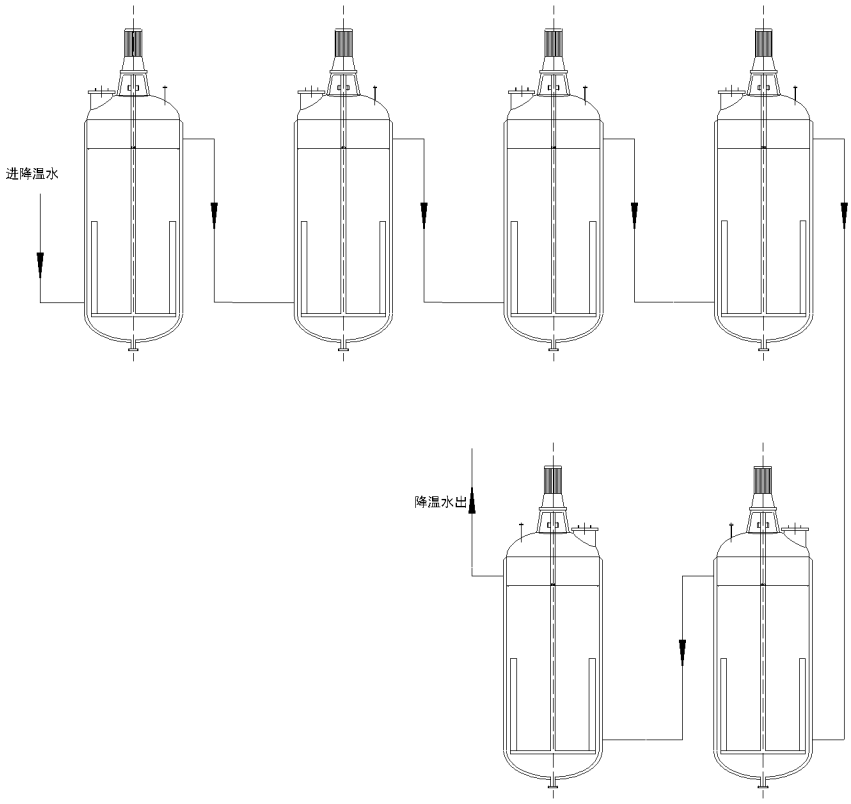


图 1

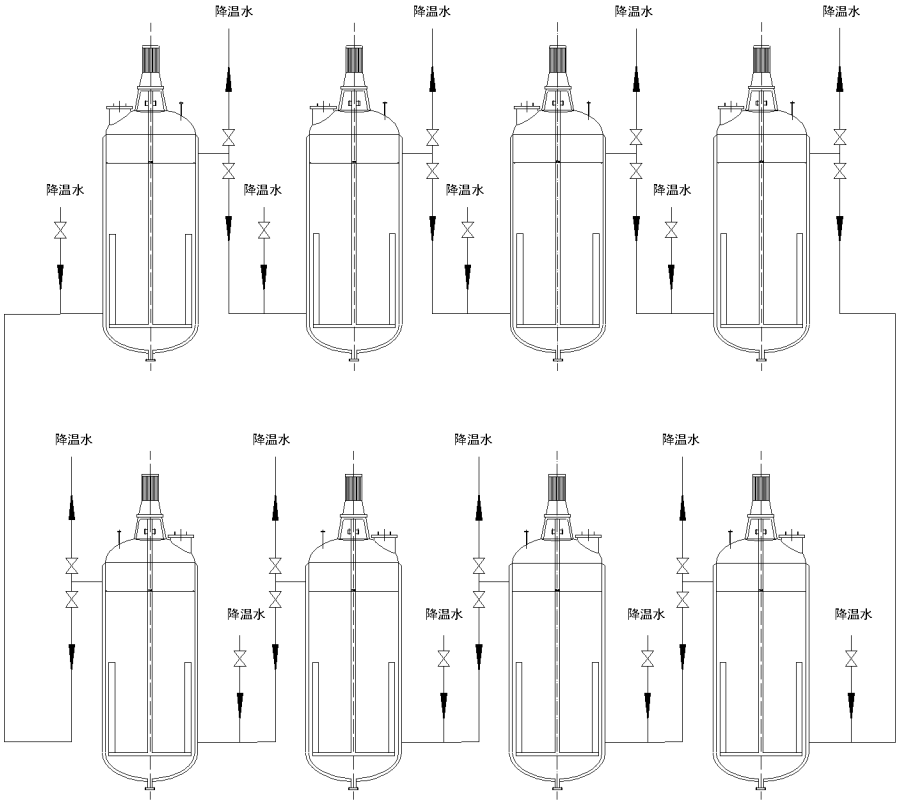


图 2