

山梨酸生产关键工艺探讨

王国军

(宁波王龙科技股份有限公司, 浙江 余姚 315476)

摘要: 描述山梨酸生产中的几个关键工艺, 首先要严格把好原材料的质量关, 特别是制备出高质量的乙烯酮, 它是产出高质量、高转化率聚酯的必要条件; 其次, 要严格把握聚合工序的工艺, 只有得到高的巴豆醛转化率, 才有可能获得高的山梨酸产率, 因而它是产出山梨酸的基础; 再次, 只有把高质量、高转化率的聚酯完全解聚, 才可能有高产率的山梨酸, 因而聚酯的解聚是生产山梨酸的根本; 最后, 解聚得到的粗产品是由山梨酸和焦油组成的, 只有把焦油充分地分离, 才能有高质量的山梨酸, 因而脱焦工艺是高质量山梨酸的关键。

关键词: 山梨酸; 醋酸裂解; 聚合反应; 聚酯解聚; 脱焦山梨酸

A Probe into Key Processing Steps in Sorbic Acid Production

WANG Guo-jun

(Ningbo Wanglong Technology Shares Co. Ltd., Yuyao 315476, China)

Abstract: Several key processing steps in the industrial production of sorbic acid are described in this paper. Firstly, the quality control of raw materials should be strictly ensured, especially for the preparation of high-quality ketene, which is necessary to prepare high-quality polyesters with high conversion rate. Secondly, it is necessary to strictly specify the polymerization process. Only high crotonaldehyde conversion rate makes it possible to obtain high sorbic acid yield, so crotonaldehyde conversion rate is the base for sorbic acid production. Thirdly, high sorbic acid yield can be obtained only if high-quality polyesters with high conversion rate are entirely depolymerized, thus indicating that depolymerizing polyesters is the foundation for the production of sorbic acid. Finally, the crude product resulting from polyester depolymerization is made up of sorbic acid and tar. High-quality sorbic acid can be obtained only if tar is be thoroughly separated from the crude product. This means that tar removal is the key for the production of high-quality sorbic acid.

Key words: sorbic acid; acetic acid cracking; polymerization; polyester depolymerization; tar-free sorbic acid

中图分类号: TS202.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-8123(2011)05-0066-07

山梨酸最初由巴豆醛和丙二酸催化缩合而成, 20 世纪 50 年代开始了山梨酸的工业化生产, 美国于 1953 年正式批准了山梨酸为食品添加剂, 日本于 1955 年批准使用, 我国于 1980 年批准使用。由于它的防腐效果好及高安全性无毒而被国际上公认为最好的一类食品防腐剂^[1]。

经过几十年的探索, 目前山梨酸的合成方法达 10 多种之多, 但适合于工业规模的并不多, 原料易得、收率高、工艺简单、三废少的工业化生产方法可说是凤毛麟角^[2]。实践证明, 迄今为止最成功、最具经济性的工艺路线是采用醋酸高温裂解生成乙烯酮、乙烯酮和丁巴豆醛聚合生成中间胶黏状产物聚酯、聚酯经酸解后结晶得粗山梨酸、再由粗山梨酸精制得到山梨酸。巴豆醛-乙烯酮法的工艺流程主要可分为 5 部分: 1) 原料

制备及准备; 2) 聚合反应; 3) 酸解(解聚); 4) 粗山梨酸脱焦; 5) 精制及干燥、包装或转化为山梨酸钾(图 1)。根据本公司在该工艺路线研发过程中关键工艺作一探索性讨论, 供同行参考。

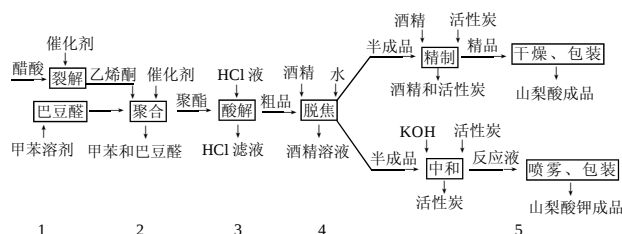


图 1 山梨酸生产工艺示意图

Fig.1 Flow chart of the sorbic acid production process

收稿日期: 2010-05-19

作者简介: 王国军(1965—), 男, 工程师, 大专, 主要从事山梨酸研究。E-mail: zzf3149@163.com



1 严格把好原材料质量关

山梨酸生产的主原材料是巴豆醛和乙烯酮。

1.1 巴豆醛

巴豆醛, 又名丁烯醛(crotonaldehyde), 巴豆醛有顺式和反式两种异构体。巴豆醛是无色透明易燃液体, 有窒息性刺激气味。巴豆醛由于存在不饱和双键与醛基共轭, 因而化学性质相当活泼。工业级巴豆醛实际上是一种三元体系的混合物, 即反式丁烯醛(99%)-顺式丁烯醛(1%)-水的三元体系, 但顺式异构体不稳定, 含量不到1%。

早期的山梨酸生产过程采用化工原料生产的中间体, 其含量很低(83%~93%)。在山梨酸的生产过程中, 影响山梨酸最终收率的最关键问题之一是巴豆醛的含水量。目前, 巴豆醛的规模性工业化生产链已逐步形成, 其纯度已达99.5%。

1.2 乙烯酮

乙烯酮是制备山梨酸的另一个原料。

乙烯酮的分子内具有高度活性的羰基基团, 与醋酸反应生成醋酐, 与醛反应生成内酯, 与分子中含有一OH或=NH氢键链的化合物可发生加成反应, 也可自身缩合成双乙烯酮。因此乙烯酮不能贮存和装运, 也就是说, 市场上不会有销售的乙烯酮商品, 必须现场制取。

醋酸裂解要求在730~750℃、压力10~20kPa(75~150mm Hg), 停留时间为0.5~3.0s的气相状态下进行。裂解的催化剂可用各种有机磷化物, 常用的催化剂是磷酸三乙酯或磷酸氢二铵。催化剂的投入量为醋酸投料量的0.3%。脱活剂(液氨)的投入量为醋酸投料量的0.2%~0.3%, 但当催化剂为磷酸氢二铵时, 可不再添加脱活剂。

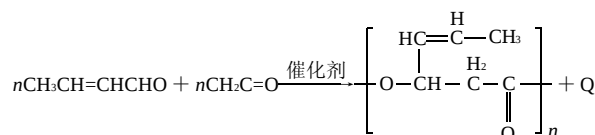
裂解在管式炉内进行。乙烯酮的产率主要取决于压力、裂解温度、接触时间等因素。为了加大醋酸投料量, 提高物料线速度, 同时能保持裂解管内真空度和提供裂解所需热能, 则可继续保持良好的转化率和选择性, 就可以提高产量。为达此目的, 可将三段管改成两段管, 即预热段和裂解段。与三段管相比, 可提高两段管的控制温度。在保证裂解温度及真空度的前提下, 两段管生产加大醋酸投料量, 流速及传热系数也提高了, 停留时间也大为减少。根据实测和热工计算可知, 裂解炉从三段管改为两段管, 减少了阻力损失, 同时强化了传热过程。

未反应的乙酸和副产物水、氢气、甲烷、乙烯、一氧化碳、二氧化碳等都残留在反应气体中。为了防止裂解反应的逆反应($\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}+\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$)的进行, 常在裂解反应管出口处加氨中和催化剂, 将其转变成磷酸铵, 使逆反应不能进行。乙烯酮的杂质会严重影响山梨酸的产率和质量。气相色谱分析表明, 含有8种以上杂质。其中有害成分为醋酸、乙酐、双乙烯酮及乙烯酮的多聚体, 危害最大的是乙酐。因此,

裂解后的反应混合气体必须在冷凝器中急剧冷却, 使反应气体中的水份减少到3%(物质的量), 冷凝液中乙烯酮含量低于1%(物质的量), 为了加速裂解反应趋于平衡, 缩短反应停留时间, 裂解在负压下进行。这就要求有完善的控温系统, 加料系统和负压系统以保证准确控制温度, 均匀加料量和稳定的负压状态。

2 聚合反应是生成山梨酸的基础

乙烯酮和巴豆醛在催化剂的作用下, 于0~60℃发生聚合反应, 生成3-羟基己烯-4-酸聚酯(简称聚酯), 蒸出溶剂和剩余巴豆醛后, 则得到黏稠状褐色的聚酯。聚酯对巴豆醛或乙烯酮的转换率, 通常为98%~100%。其实质就是将巴豆醛和乙烯酮中的双键(烯键)加合在一起, 使加合物中保留两个双键。当加合物分解时即成为带有两个双键的山梨酸。



2.1 聚合反应的方式

乙烯酮和巴豆醛聚合反应, 是一种气液反应。工业上生产山梨酸时, 一般需要在特殊的反应器内或者在连续的吸收装置内进行。经过充分混合或多级接触, 以增加气液的接触面积, 使乙烯酮气体完全被巴豆醛吸收。

随着反应时间加长, 液相黏度越来越大, 这对于气液相传质及物料的转移, 都是十分不利的。因此, 必须添加一定量的惰性溶剂或采取加入过量一倍的巴豆醛料液, 控制反应到一定程度(即不到终点)的办法, 以保证反应在较低的黏度下进行。但生产上一般采用巴豆醛过量的投料量, 而添加惰性溶剂, 以确保反应物的流动性。作为这些惰性溶剂如甲苯或其他溶剂, 不能够与乙烯酮作用, 同时, 也不应阻止反应的进行, 其作用完全是稀释剂的功能。

乙烯酮和巴豆醛聚合反应方程式, 实际上是按等当量分子(等物质的量比)反应进行的, 在一定程度上是遵循质量作用定律的。但随着反应时间的加长, 反应速度越来越慢。同时, 乙烯酮自身聚合成双烯酮和多聚产物也就越来越多, 副反应的产物不断增加, 从而导致最终聚酯中的黑色黏稠物增加和最终山梨酸产额降低。所以, 为了减弱副反应, 采用每摩尔巴豆醛通入0.5~0.7mol的乙烯酮气体。但是, 随着巴豆醛转化为聚酯量的不断增加, 按照质量作用定律所需的乙烯酮量愈来愈少, 反应速度也越来越慢。如果还按反应刚开始的乙烯酮量加入, 就会增加反应外留下的气体量, 从而导致二聚物的增加而使聚酯质量下降, 同时还会使昂

贵的乙烯酮从尾气系统流失。生产中常常采用乙烯酮气体分流的方法，当聚合反应到达某一时间段时，调节阀门开度，将一定比例的乙烯酮气体转向另一个反应器(釜)。

2.2 催化剂的选择

巴豆醛和乙烯酮聚合反应，必须在催化剂存在下，才能进行反应。为了加速反应速度和减少或抑制原料杂质副反应的进行，许多学者对多种催化剂进行了大量研究，发表了许多论文，有些催化剂的研究结果已载于相关的山梨酸制备专利中。可供选择的用于巴豆醛-乙烯酮聚合反应的催化剂有醋酸锌、乙酸乙锌、丁酸锌、异戊酸锌、乙-乙酸锌、山梨酸锌、油酸锌、硬脂酸锌、氯化锌、氯化钴、三氟化硼(醚)、乙酰丙酮锌等以及C₄-C₁₈的脂肪酸盐、脂肪酸二价盐、有机酸锌盐、钛酸丁酯类、乙酰丙酮二价金属复盐等。

各种催化剂的抗原料杂质的干扰能力差异很大。一般说来，碳链较长的和带支链的羧酸锌盐效果较差。选择适合的催化剂，可以改善催化剂在反应物中的溶解能力，对某些锌盐催化剂，是有明显效果的。可将反应速度提高一倍，山梨酸产额提高10%~15%。

为了提高山梨酸的产率，目前趋向于使用多元催化剂，以增加抗原料中杂质的干扰，抑制和减少副反应的产物。

由表1可见，所列各种催化剂对山梨酸产额的影响，是十分显著的。其中，无水乙酰丙酮锌和乙酰丙酮钙对山梨酸产额为最高。催化剂的加入量通常均为巴豆醛加入量的0.8%。这对选择合适的催化剂提供了依据。同时，还要选择适当的催化剂助剂来改善催化剂在反应物中的溶解能力，对某些催化剂有明显的效果，可大大提高聚合反应速度。

2.3 反应温度的选择

从聚合反应方程式可见，聚合反应是放热反应。在反应初期，由于刚开始反应时，放出热量较少，反应速度较慢，因而反应温度较低；随着反应的进行，温度逐步升高，当反应向纵深发展时，由于温度的不断攀升，在聚合反应体系中将出现两个副反应：一是乙

烯酮自聚成双乙烯酮或多聚物；二是巴豆醛自缩聚或多缩聚醛。这两个副反应的存在，会导致酸解后的粗山梨酸中呈现黑色黏胶物，以致影响收率和质量。因而随着反应进行和温度升高，就必须采取冷剂实施降温措施，使反应在恒定的温度下进行。

聚合反应温度的选择要由实验来确定，以乙酰丙酮盐类为催化剂的反应温度通常控制在小于60℃，最好控制在40~50℃为宜。

2.4 反应时间的选择

聚合反应的时间与巴豆醛的投料量和反应温度控制密切相关，在固定的巴豆醛投料量和稳定的反应温度的条件下，投入的乙烯酮气体量以得到尽可能高的巴豆醛转换率为原则。因此，反应时间一般根据乙烯酮流量一定的前提下，可按反应式的化学计算量来确定。但由于该反应是气液反应，反应时间还与反应器的结构有关。因此，通常先根据巴豆醛的投料量和反应式的化学计算量来估算反应时间，同时结合反应物的黏度、折射率、颜色变化及其他现象来综合判断。实践表明，这种判断方法与预计值差别不大，而且也是切实可行的。

2.5 聚合反应的设备选择

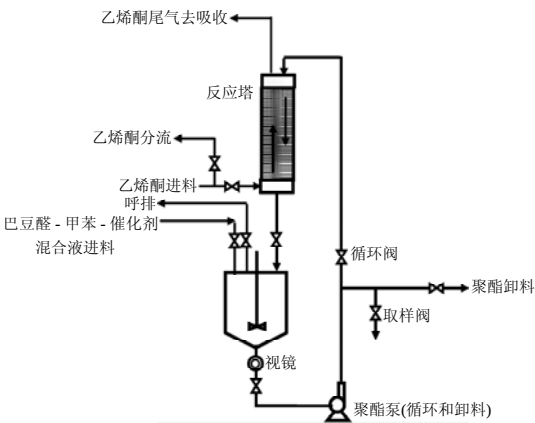


图2 聚合反应设备流程示意图
Fig.2 Schematic diagram of depolymerization reactor

鉴于巴豆醛与乙烯酮反应的特殊性，为便于控制聚

表1 催化剂对巴豆醛-乙烯酮聚合化合物实验结果的比较
Table 1 Comparison of effectiveness of catalysts in catalyzing crotonaldehyde-ketone polymerization

催化剂种类	乙酰丙酮锌-水合物	乙酰丙酮锌-无水	(CH ₃ COO)(acac)Zn ₂ *	乙酰丙酮钙	乙酰丙酮锰(II)	硬脂酸钴	异丁酸锌	醋酸锌	山梨酸锌
加入量/%	0.8	0.79	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
乙烯酮吸收率/%	91.6	93.8	95.9	89.2	91.8	63.5	97.6	94.61	94.1
聚酯产额/%	101.6	92.6	89.5	91.5	95.1	27.8	89.6	89.1	88.5
聚酯颜色	亮黄色	亮黄色	褐色	褐色	褐色	深棕褐色	亮黄色	褐色	褐色
山梨酸产额/%	85.0	87.0	85.0	87.6	86.8	—	76.9	78.4	69.1
专利出处			BP 1193137			USP 3022342		FP 1309051	BP 885217

注：*为乙酸乙乙酰丙酮锌；%均为质量分数。



合反应, 目前国内工厂均采取批式生产方式。因而所采用的反应设备一般为釜式反应器或塔式反应器。早期一般采用釜式反应器, 乙烯酮利用率不高, 反应效果也较低。塔式反应器是在釜式反应器的基础上, 将反应区移至反应塔, 并将巴豆醛和乙烯酮采取不断循环地逆流接触的方式, 大大增加了反应的接触面积, 增加了乙烯酮气体的停留时间, 加大了反应速度。

塔式反应器是由一个反应釜和一个反应塔组成的(图2)。

聚合反应是一个批式过程, 并且是在塔中完成聚合, 这与釜式反应器相比, 塔式反应实际上是一个连续吸收反应过程。此外, 从塔顶巴豆醛浓度高、乙烯酮浓度相对低, 而塔底巴豆醛浓度相对低, 乙烯酮浓度高所组成的逆向吸收反应体系的传质推动力大, 不仅有利于聚合反应进行, 而且还可以减少塔顶乙烯酮的自聚, 即使有自聚物产生也就立即离开塔顶而进入尾气系统。由此可见, 选用合适的连续收塔将有利于乙烯酮的利用而减少乙烯酮自聚反应, 从而增加收率, 减少副反应。

2.6 反应液的减压蒸馏

聚合反应是以巴豆醛过量加料方式进行的。要想把剩余的巴豆醛完全反应是不可能的也是不可取的。在聚合反应结束后卸出的反应液中会有巴豆醛的存在, 还有不参加反应的甲苯溶剂。因此, 必须将其回收并套用于下一批聚合反应中。从反应液中回收巴豆醛和甲苯的方法通常减压蒸馏过程。

3 酸解(解聚)是生产山梨酸的根本

对反应液进行减压蒸馏, 除去了剩余的巴豆醛和溶剂甲苯, 即成为聚合反应的最终加合产物——聚酯。

3.1 聚酯的表征

表2 乙烯酮和巴豆醛结合产物(聚酯)的若干性质
Table 2 Physio-chemical properties of polymerization products of crotonaldehyde and ketone

测量项目	以丁烯锌为催化剂的聚酯样品号				以BF ₃ 醚为催化剂的聚酯性质
	1	2	3	4	
n_D^{20}	1.4910	1.4918	1.4911	1.4889	1.4790
d_4^{20}	1.118	1.112	1.117	1.117	—
苯中相对分子质量(冰点法)	1096	1220	1236	1099	730
元素组成/%	C	61.67	61.42	61.45	62.67
	H	6.84	7.06	6.89	7.09
当量	碱量法	108	107	109	109
	溴量法	61	61	60	61

俄罗斯学者Полянский等研究了乙烯酮和巴豆醛在丁烯锌催化剂存在下的缩合过程, 在恒温下除去杂质的乙烯酮与含有一定量丁烯锌的巴豆醛反应制得合成山梨酸的中间产物(聚酯)。为了研究加合物(聚酯)的某些性

质, 采用完全除去未反应的巴豆醛的聚酯, 并进行了4个平行实验所得聚酯作为样品, 同时为了比较, 引用了以三氟化硼醚为催化剂的合成样品的一些性质数据。其结果列于表2。表2数据表明, 加成物具有聚合物的特征, 其性质在某种程度上取决于合成条件。

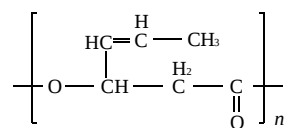
加成物的相对分子质量和折射率(n_D^{20}), 在丁酸锌催化剂存在下制得的比用三氟化硼醚法合成的相应的加成物高的多。其原因是丁酸锌存在下, 副反应较少。因此, 得到的聚酯较纯。

由表2数据可推算出: 聚酯的折射率的平均值为1.4907, 可作为反应液减压蒸馏后, 判断聚酯纯度的依据; 从冰点法测定的聚酯相对分子质量的平均值为1162.75, 按山梨酸相对分子质量来衡量, 一个聚酯分子中, 大约含有10个单体山梨酸分子聚合而成。

从乙烯酮和巴豆醛加成产物的元素组成看, 十分接近山梨酸分子式C₆H₈O₂物质, 若干次试验的元素组成(碳的平均值为61.8%; 氢的平均值为6.97%)与计算值(64.27% C, 7.19% H)之间差距, 主要由于存在的杂质引起的。同样, 也可解释碱当量法测得的相对分子质量实验值(平均值108)和计算值(112.13)之间的差别。从表中可以看出, 这些差别并不大。

根据溴量法的当量值判断聚合物的产物中每个环节, 适合两倍的关系, 但对于加成物聚-β-内酯和3-羟基己烯-4-酸聚酯, 有同样的当量值, 故无法从当量值来判断是哪一种化合物。

在加成物的红外光谱上, 1300~1000cm⁻¹处显示一强吸收区, 它是复杂酯的特征。同时在加成物光谱上没有表征β-内酯在1930~1700cm⁻¹处的强吸收带。因此可以认为加成物不是β-内酯而是杂链3-羟基己烯-4-酸聚酯的结构:



同其他聚酯一样, 该加成物比较容易被水解成相应的山梨酸盐; 而在强酸介质中析出山梨酸。以上这些结果足以说明, 巴豆醛与乙烯酮反应缩合而成的产物是具有10个山梨酸单体构成的聚酯。

3.2 聚酯的解聚过程

山梨酸具有4种异构体: 反-反异构体(E-E)、顺-顺异构体(Z-Z)、反-顺异构体(E-Z)、顺-反异构体(Z-E), 其中, 反-反异构体才是山梨酸的有效成分。

由聚酯表征(表3)可知, 聚酯是由约10个山梨酸单体聚合而成的。



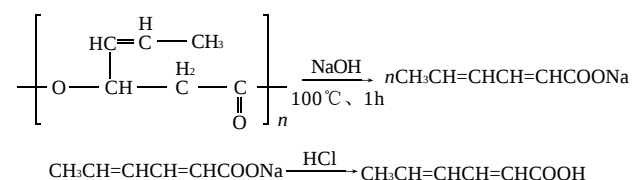
表3 山梨酸异构体的主要物理性质
Table 3 Main physical properties of sorbic acid isomers

异构体		熔点/℃	含量/%	备注
结构式	名称			
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	反-反	132~134	92~80	山梨酸有效成分
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	顺-顺	35~38		解聚过程中,
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	反-顺	31~34	8~20	待转化或
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	顺-反	81.5~82.5		分离对象

影响聚酯解聚过程的主要因素有异构化方式, 异构化催化剂的加入量, 异构化温度和持续时间等。从聚酯到山梨酸转化的异构化方式通常有碱解法、碱-酸解法、酸解法和碱热解法4种。由于碱解法是采用强碱或其水解的盐作为异构化试剂, 最终形成山梨酸钠, 因其难溶于浓碱溶液而被析出。在该情况下, 异构化试剂的作用不仅作为催化剂, 而且也参与反应, 被析出的粗产品是山梨酸盐。可见, 该碱解法需要消耗大量的碱, 从浓碱液生成的沉淀也不可能洗涤, 而最终需要消耗大量的酸才能转化为山梨酸, 在转化过程中会出现泡沫, 还产生大量的酸碱废液等缺点, 故碱解法是不可能、也不可取的实现工业规模的方法, 而被碱-酸解法所取代。

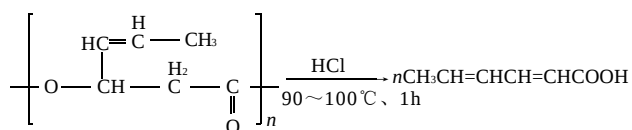
3.2.1 碱-酸法

碱-酸法中将聚酯异构化为山梨酸是通过中间的化学转化来实现的。过程的第一步是将聚酯皂化成山梨酸钠; 第二步钠盐与酸作用, 并经脱水成为山梨酸产品。



根据实验, 皂化的最佳工艺条件为: 异构化试剂是15% NaOH溶液, 加料比为聚酯:NaOH = 1:1.15, 皂化温度为100℃, 皂化时间为30min。而酸化过程的最佳工艺条件应为: 酸化催化剂以盐酸为最优, 酸化时的游离酸浓度应控制在1mol/L, 酸化温度为100℃、并保持1h。

3.2.2 酸解法



酸解法中的异构化试剂, 可以选用任何布伦斯替德(Brensted)型强酸, 效果最好的是HCl; 在酸解法中盐

酸仅作为异构化催化剂, 不参与化学反应。影响酸解法效果的主要因素是盐酸浓度, 异构化温度和持续时间。

表明HCl浓度对异构化时山梨酸产额具有决定性的影响; 在所研究的条件下, 为得到最好的结果, 应采用质量分数32% HCl溶液, 最终产物的产额达到70%; 异构化合适的反应时间为1h; 更多时间的加热, 甚至会导致某种程度上降低山梨酸产额。

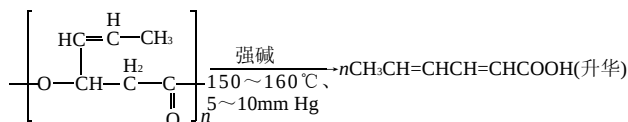
酸解法得到的山梨酸产额, 相对地高于碱-酸解法, 但离定量还差得很远。

3.2.3 碱催化热解法

在聚酯异构化成山梨酸时, 无论是采用碱解法、碱-酸解法或酸解法, 其共同的特点是产生大量体积的有机废水。为了使这些废液无害, 需要设置庞大而昂贵的废水处理装置。采用碱催化热解法就能克服上述缺陷。

碱催化热解法是基于聚酯在强碱、碱金属醇盐、强碱弱酸盐以及有机酸等存在下, 加热至150℃以上, 使异构化生成的山梨酸升华, 以气体状态进入冷凝收集装置, 得到山梨酸粗品。整个系统在真空度5~10mm Hg柱下进行。然后, 粗山梨酸采用汽油, 进行表面处理和纯化, 以脱除臭味和杂质。最后得到高纯度的产品。

碱催化热解法主要反应式为:



总之, 无论采用何种解聚法, 聚酯通过异构化过程后, 聚酯从大分子转化为山梨酸小分子, 但正如表3所列, 伴随着山梨酸的产出, 在山梨酸颗粒表面附着棕黄色的、黏稠的杂质, 这就是业内人士所谓的“焦油”。因而, 聚酯解聚后生成的最终产品是山梨酸粗品(俗称“粗山梨酸”)。

4 粗山梨酸的脱焦过程是产出精山梨酸的关键

由于山梨酸粗产品在纯度和色泽上均达不到食品级要求, 因而进一步对粗山梨酸脱焦是产出山梨酸精品的关键。

4.1 焦油的来源和组成

粗山梨酸中的焦油的来源可追溯到聚酯合成和聚酯解聚的过程, 粗山梨酸中焦油含量随聚酯制备和纯化以及聚酯异构化方法不同而有显著差别, 一般含量为8%~20%。焦油通常由3部分组成的:

1) 在山梨酸的4种异构体中, 只有反-反异构体才是山梨酸的有效成分, 而其他3种异构体一般占8%~

20%，这些异构体的熔点比反-反异构体要低，呈油状物，通常在聚酯解聚时被熔融而成为山梨酸粗品的组分，这就是通常所说的焦油的主要成分，它们对大气中的氧较敏感，容易氧化，出现胶化和变色；2)在聚合工序中，由于乙烯酮和巴豆醛容易自聚树脂化而成为黑色黏稠物带入解聚工序；在聚酯蒸馏工序中，由于没有完全蒸馏分离的巴豆醛在盐酸催化的聚酯解聚过程中也成为黏稠物而一起进入焦油中；3)此外，在聚酯解聚过程中，由于没有严格控制解聚的工艺条件，导致聚酯没有完全解聚，同样成为黏稠物而以焦油形式存在于粗山梨酸中。

焦油的黏度较大，随温度升高呈现一定的流动性，在接近 100℃ 时呈油状，但随温度降低它迅速凝固为褐色固体。焦油可溶于碱性溶液和有机溶剂中，被焦油污染的设备、器皿以及各类物品的表面、皮肤等均可采用碱液或酒精洗净。

4.2 粗山梨酸的脱焦方法

除去粗山梨酸中的焦油是山梨酸精制工序中最关键的一步，也是最为困难的一步。在工程上能实现的方法有水溶法、有机溶剂洗涤法和多孔性物质吸附法等。

4.2.1 水溶法

水溶法是早期采用的方法。采用 98℃ 的热水连续溶解粗山梨酸，虽可除去焦油状物质，但在溶解过程中随着温度变化焦油既可漂浮在液面，又可逐渐聚集沉入反应釜的底部，造成对焦油分离上的困难。又有可能在反应釜中上下翻动，这样就有可能在放出的溶解清液中夹带焦油，污染山梨酸的产品或给下一步的活性炭脱色造成麻烦。同时在该温度下，随着水蒸汽的蒸发，部分山梨酸也随之挥发造成山梨酸的流失从而降低其收率。这种方法还有待于进一步改进。

4.2.2 有机溶剂洗涤法

在通常情况下，沾污山梨酸的焦油是吸附在山梨酸晶体的表面上的。基于此，溶剂洗涤是可以快速除去粗山梨酸中的焦油的。

这种方法比起水溶法有许多优点，如操作简单可靠，易实现连续化等，但也还有不少缺点，如山梨酸的溶解损失大，溶剂消耗多等，若能在这些方面继续改进，则该方法还是具有应用前景的。

4.2.3 多孔性物质吸附法

将粗山梨酸溶解在 95℃ 的水中，然后将含焦油的溶解液与多孔性物质小颗粒(如活性炭、焦炭、岩石或其他多孔性材料)直接相接触，使焦油均匀地吸附在多孔性物质表面上。这样不再需要用其他溶剂即可除去焦油。Rürup 等^[3]采用 4mm 大小的焦炭颗粒，或在反应釜中，或在固定床中均可达到去除焦油的目的，且焦炭

不吸附山梨酸，有利于确保山梨酸的收率；同时，使用后的焦炭仍可作为燃料，既提供了热量，又处理了固体废物。但采用该法时，必须确保所有管道和设备实施严格的保温措施，否则，一旦堵塞，就会带来十分麻烦的维修工作。

多孔性物质吸附法具有操作简单、安全可靠、原料成本低，不产生废物，不吸附山梨酸等特点。其缺点是在焦油中夹带的山梨酸就无法回收了。

粗山梨酸脱焦虽然有多种方法，但要根据工厂规模、原料供应、回收难易、成本消耗等多种因素选择。其中，适合于工程应用的方法就数有机溶剂淋洗法较为实用，特别是乙醇淋洗法。

4.3 一种集脱酸、脱焦于一体的自动离心机工艺过程

在以盐酸为异构化试剂的聚酯解聚过程中，作为粗山梨酸的产出必然要经历粗山梨酸与盐酸的分离和洗涤过程；作为粗山梨酸精制必然要经历粗山梨酸与焦油的分离和洗涤过程，将这两个过程采用同一台离心机内完成是有可能的。这是因为离心机可以借助于比重力大几百倍的离心力快速分离较重的组份。对粗山梨酸与盐酸的分离是十分容易的，但对焦油的分离则需要进行酒精淋洗条件的摸索过程。

4.3.1 酒精脱焦的依据

酒精既能溶解焦油，也能溶解山梨酸。

焦油通常吸附在粗山梨酸的表面，尽管酒精淋洗能去除表面的焦油，但是除去较为干净的焦油必然会淋洗掉部分山梨酸。由于不同酒精体积分数对焦油和山梨酸的溶解度和溶解速度是有差别的，酒精淋洗法正是利用这种差别将焦油尽可能多地去除而尽可能少地溶解。为此选择酒精体积分数是十分关键的工艺条件。因而进行了选定温度为 28℃ 时，不同酒精体积分数下的焦油和山梨酸的溶解度的测定试验。实验结果示于图 3。图中的山梨酸采用精制后的产品，而焦油采用多次提取山梨酸后的焦油为原料。

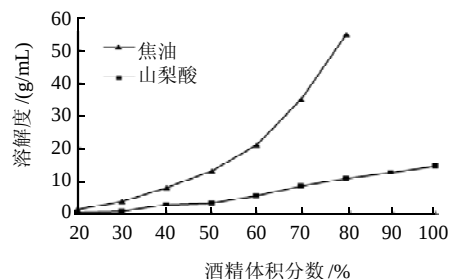


图 3 28℃ 焦油和山梨酸在酒精溶液中的溶解度

Fig.3 Solubility curves of sorbic acid and tar in different concentrations of alcohol at 28℃

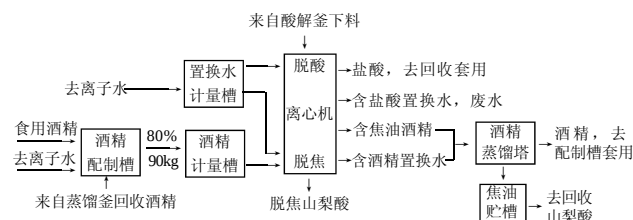
由图 3 可见，在 28℃ 条件下，焦油和山梨酸随着酒精体积分数的增加，其溶解度分别增加，但随着酒

精体积分数增加, 焦油溶解度上升幅度大, 且体积分数越大, 特别是70%后的上升幅度更大; 而山梨酸的上升幅度小, 较为平稳, 从而使它们间的溶解度差距愈来愈大。当酒精体积分数为80%时, 焦油溶解度较山梨酸大于5.5倍。由于同一酒精体积分数下的焦油溶解度远大于山梨酸, 因而其溶解速度也远大于山梨酸, 因此, 选择80%的酒精溶液来淋洗粗品山梨酸, 去除其表面的焦油成为可能。当然, 选择更高的酒精体积分数对去除焦油的效果更好, 但酒精体积分数越高, 酒精挥发损耗就急剧增加, 山梨酸的流失相应增加, 回收时的能耗也会增加, 从而增加了生产成本。

选择了适宜的酒精体积分数后, 在生产实际应用中, 还要考虑合理的设备形式。其主要的选择原则是山梨酸粗品在脱焦设备中的停留时间尽可能的短。在确保脱焦效果的前提下, 停留时间越短, 山梨酸的流失就越小。较为理想的设备数属转速较快的离心分离机。因为在转鼓中滤层较薄, 在离心力的作用下, 淋洗的酒精能迅速通过山梨酸粗品层, 既带走了焦油, 又缩短了对山梨酸的溶解时间, 从而快速地从转鼓的滤布被甩出。

显然, 滤出的酒精-焦油溶液中必然含有一定量的山梨酸, 因而在酒精回收后的残余焦油, 将进入焦油中山梨酸的回收程序。

4.3.2 脱酸和酒精脱焦的工艺过程



一是去制备山梨酸精品, 二是去转化为山梨酸钾。

图4 脱酸-脱焦工艺过程示意图

Fig.4 Schematic diagram of the removal of hydrochloric acid and tar

由图4可见, 脱酸-脱焦的工艺过程是在一台全自动平板刮刀下卸料离心机装置中完成的。该装置包括离心料进口、洗涤水计量高位槽和酒精计量高位槽, 以及4个液体出口和底部脱焦山梨酸卸料口。

当酸解釜中完成聚酯的解聚工序并冷却到预定温度后, 酸解釜中的粗山梨酸和盐酸的混合液直接进入该离心机, 并按设置的程序完成以下工序: 1) 盐酸分离: 当酸解料液进入离心机后, 在转鼓内的布料机将料液分布到中速旋转的转鼓内壁的滤布上, 在离心力的作用下, 粗山梨酸被截留在滤布上形成滤层, 同时盐酸被甩出转鼓, 并从盐酸出口口进入盐酸接受槽, 该盐酸

将被循环套用; 当转鼓内的滤饼层到预定厚度时, 限位装置启动、并将离心料进口阀自动关闭, 进料结束, 此时离心机转鼓进入高速旋转, 尽可能甩干盐酸; 2) 置换盐酸: 当高速旋转到达设定时间后, 转鼓进入中速旋转, 洗涤水计量高位槽阀门自动开启, 将洗涤水通过布料机分布到滤层上洗涤即置换滤饼层中的盐酸, 从转鼓中甩出的洗涤水进入洗涤水贮槽, 将作为废液处理; 当预定量的洗涤水放完后放水阀自动关闭, 同时转鼓进入高速旋转, 尽可能甩干水份; 从理论上说, 此时的滤饼即为分离了盐酸后的山梨酸粗品, 因而将进入脱焦程序; 3) 焦油分离: 当水置换后的高速旋转到达设定时间后, 转鼓进入中速旋转, 已配制好的酒精计量高位槽阀门自动开启, 将酒精溶液通过直管式喷雾装置均匀地喷向滤饼层, 在离心力的作用下, 酒精通过滤饼层的同时带走了焦油, 含焦油的酒精溶液从转鼓中甩出进入酒精溶液接受罐, 该酒精溶液将进入酒精和山梨酸的回收处理程序; 当预定量的酒精溶液放完后自动关闭下料阀, 同时转鼓进入高速旋转, 尽可能甩干酒精; 4) 置换酒精: 当高速旋转到达设定时间后, 转鼓进入中速旋转, 洗涤水计量高位槽阀门自动开启, 将洗涤水通过直管式喷雾装置均匀地喷向滤饼层, 从转鼓中甩出的洗涤水进入酒精溶液接受罐, 与含焦油的酒精一起进入酒精和山梨酸的回收处理程序; 当预定量的洗涤水放完后放水阀自动关闭, 同时转鼓进入高速旋转, 尽可能甩干水份; 从理论上说, 此时的滤饼即为分离了绝大部分焦油后的山梨酸中间产品, 因而将进入卸料程序; 5) 滤饼卸料: 当高速旋转到达设定时间后, 转入卸料程序: 转鼓进入低速旋转, 离心机底阀自动开启, 刮刀自上而下和自下而上地循环向滤饼进刀, 脱焦料从转鼓内壁转落在接收器中。

当脱焦料卸完后关闭底阀, 离心机装置将进入下一个循环的重复运行。

从离心机卸出的山梨酸, 由于脱去了绝大部分焦油, 故命名为“脱焦山梨酸”, 其颜色为浅黄色, 山梨酸含量为90%~95%。脱焦山梨酸作为山梨酸的中间产品的主要走向, 一是作为制备精山梨酸的原料, 二是作为转化为生产山梨酸钾的原料。因而, 脱焦工艺为生产食品级山梨酸和山梨酸钾打下了扎实的物质基础。

综上所述, 从工艺角度, 把握好几个关键工艺, 对控制山梨酸流失, 强化流出物的回收复用, 降低能源和物料损耗, 减少生产废液排出量都是十分有利的。

参考文献:

- [1] 惠绍梁. 论山梨酸生产部分关键工艺改进[J/OL]. (1996-10)[2011-05-19]. <http://www.doc88.com/p-11073533167.html>.
- [2] 李祥君. 山梨酸的生产及应用[J]. 有机化工原料通讯, 1992.12.5.
- [3] RÜRP K. 粗山梨酸的连续精制: 德国, DDR Patent 77706[P]. 1970.