

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97197516.7

[45] 授权公告日 2002 年 7 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 1087727C

[22] 申请日 1997.7.21

[21] 申请号 97197516.7

[30] 优先权

[32] 1996.7.23 [33] EP [31] 19629640.4

[86] 国际申请 PCT/EP97/03924 1997.7.21

[87] 国际公布 WO98/03457 德 1998.1.29

[85] 进入国家阶段日期 1999.2.26

[73] 专利权人 金属股份有限公司

地址 联邦德国法兰克福

[72] 发明人 P·古特曼 J·威森巴特

[56] 参考文献

DE2350619 1974.4.25 _

EP0032288 1981.7.22 _

审查员 侯 曜

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

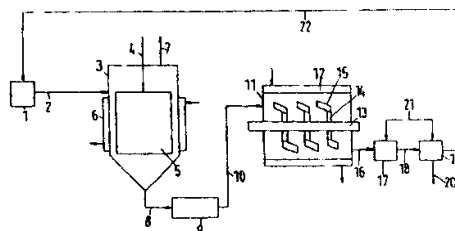
代理人 黄泽雄

权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 生产 D-山梨醇晶体的方法

[57] 摘要

一种生产 D-山梨醇晶体的方法,包括真空蒸发 D-山梨醇水溶液,再使在蒸发过程中获得的 D-山梨醇熔体在熔体结晶器内进行熔体结晶,其特征在于,山梨醇熔体的含水量 < 0.5 重量%,温度高于熔体凝固点 5-15℃,熔体结晶器由冷却容器和水平设置的、可旋转的轴组成,轴上配备了碟形元件和混合棒,碟形元件和/或混合棒以螺旋方式设置在轴上,其中碟形元件、混合棒和/或轴被冷却,从熔体结晶器中排出的晶体被粉碎、过筛,以获得 γ-形态的 D-山梨醇晶体含量高于 90% 的最终产品。



权 利 要 求 书

1. 一种生产 D-山梨醇晶体的方法, 包括真空蒸发 D-山梨醇水溶液, 再使在蒸发过程中获得的 D-山梨醇熔体在熔体结晶器内进行熔体结晶, 其特征在于, 山梨醇熔体的含水量 <0.5 重量%, 温度高于熔体凝固点 $5-15^{\circ}\text{C}$, 熔体结晶器由冷却了的容器和水平设置的、可旋转的轴组成, 轴上配备了碟形元件和混合棒, 碟形元件和/或混合棒以螺旋方式设置在轴上, 其中碟形元件、混合棒和/或轴被冷却, 从熔体结晶器中排出的晶体被粉碎、过筛, 以获得 γ -形态的 D-山梨醇晶体含量高于 90%的最终产品。

2. 权利要求 1 的方法, 其特征在于, D-山梨醇含量为 60-80 重量%的水溶液在 5-200 毫巴的压力和 $130-170^{\circ}\text{C}$ 的温度下通过蒸发, 转化为水含量 <0.5 重量%的 D-山梨醇熔体, D-山梨醇熔体被冷却到高于熔体凝固点 $5-15^{\circ}\text{C}$ 的温度。

3. 权利要求 2 的方法, 其特征在于, D-山梨醇含量为 60-80 重量%的水溶液在 50-200 毫巴的压力和 $130-140^{\circ}\text{C}$ 的温度下通过蒸发, 转化为水含量 <0.5 重量%的 D-山梨醇熔体, D-山梨醇熔体被冷却到高于熔体凝固点 $10-15^{\circ}\text{C}$ 的温度。

4. 权利要求 2 或 3 的方法, 其特征在于, D-山梨醇水溶液的蒸发是在薄膜蒸发器内进行的。

5. 权利要求 2 或 3 的方法, 其特征在于, D-山梨醇熔体被冷却到 $105-115^{\circ}\text{C}$ 的温度。

6. 权利要求 4 的方法, 其特征在于, D-山梨醇熔体被冷却到 $105-115^{\circ}\text{C}$ 的温度。

7. 权利要求 1-3 之一的方法, 其特征在于, D-山梨醇熔体在熔体结晶器内的停留时间为 1-5 小时。

8. 权利要求 4 的方法, 其特征在于, D-山梨醇熔体在熔体结晶器内的停留时间为 1-5 小时。

9. 权利要求 5 的方法, 其特征在于, D-山梨醇熔体在熔体结晶器

内的停留时间为 1-5 小时。

10. 权利要求 1-3 之一的方法，其特征在于，从熔体结晶器内排出的晶体的平均粒径 $d_{50} < 2 \text{ mm}$ 。

11. 权利要求 4 的方法，其特征在于，从熔体结晶器内排出的晶体的平均粒径 $d_{50} < 2 \text{ mm}$ 。

12. 权利要求 5 的方法，其特征在于，从熔体结晶器内排出的晶体的平均粒径 $d_{50} < 2 \text{ mm}$ 。

13. 权利要求 7 的方法，其特征在于，从熔体结晶器内排出的晶体的平均粒径 $d_{50} < 2 \text{ mm}$ 。

14. 权利要求 1-3 之一的方法，其特征在于，该方法是连续进行的。

15. 权利要求 4 的方法，其特征在于，该方法是连续进行的。

16. 权利要求 5 的方法，其特征在于，该方法是连续进行的。

17. 权利要求 7 的方法，其特征在于，该方法是连续进行的。

18. 权利要求 10 的方法，其特征在于，该方法是连续进行的。

说明书

生产 D-山梨醇晶体的方法

发明描述

本发明涉及一种生产 D-山梨醇晶体的方法，包括真空蒸发 D-山梨醇水溶液，再将蒸发过程中获得的 D-山梨醇熔体进行熔体结晶。

D-山梨醇属于六元醇，其通式为 $C_6H_{14}O_6$ 。D-山梨醇是由 D-葡萄糖电解还原或催化加氢制得的。D-山梨醇有甜味，用作糖的替代物，也可以用在化妆品和制药工业，以生产聚醚和表面活性剂。D-山梨醇以 α -、 β -和 γ -形态结晶，其中 γ -形是一种热动力学稳定的形式。作为工业原料，D-山梨醇可以浓缩水溶液或固体晶体的形式使用。为保证 D-山梨醇固态晶体易于处理，希望尽可能多地以 γ -形态存在，因为这种形态不仅是热力学稳定的，而且其吸湿性比较小。

DE-A 32 45 170 公开了一种具有改进造粒性质的山梨醇的生产方法，其中结晶葡萄糖的水溶液在低于 170 °C 温度下加氢，如此获得的山梨醇溶液在 140-170 °C 的温度下喷雾干燥，以至于所获得产品的含水量低于 1%。

DE-C 23 50 619 公开了一种通过向容器中引入熔体和颗粒山梨醇从而连续生产结晶山梨醇的方法，在容器中如此获得的物质在提高的温度下保持运动。在该方法中，雾化的山梨醇或干物质多于 90% 的滴状、片状、雾状或条状山梨醇在熔化条件下与 20-80 重量% 的粒径小于 5mm 的山梨醇粉末一起引入容器中，如此获得的物质通过旋转敞开容器进行搅拌，容器具有一水平轴或向水平方向倾斜的轴，熔化的山梨醇或山梨醇粉末被撒到搅拌物质的表面，搅拌物质维持在高于 90 °C 的温度，由于溢流，主要沉淀在搅拌物质表面的大颗粒在旋转容器的出口处被捕集，然后，经一熟化步骤以结晶山梨醇。在熔体结晶之前，提供一容器以真空蒸发，使山梨醇溶液的干含量高于 98 重量%。

DE-A 37 32 141 描述了几种生产山梨醇的已知方法。在一种方法

中，山梨醇溶液被真空蒸发直到获得几乎无水的熔体。由于冷却，可能加入晶体山梨醇，熔体固化，并经破碎和粉碎，从固化的熔体中获得粉尘状的山梨醇。然而，生产的产品的粒径范围很宽， γ -山梨醇的含量波动很大。除晶体山梨醇外，还含有大量的无定形山梨醇。这样使得流动性差，在储存期间，产品会聚结形成硬块。按照另一已知方法，浓缩的山梨醇溶液被滴在或粗喷在已结晶的山梨醇移动床上。使空气或惰性气体流过移动的润湿晶体床，以蒸发水分并将床维持在 60-80 °C 的温度下。在相应的结晶期后，连续排出一部分固体山梨醇，并冷却。如此获得的产品的粒径范围也很宽。另一缺点是，由于从空气中吸收水分，单个山梨醇颗粒会快速聚结形成硬块，使得它们在水中的溶解时间相对延长。在再一已知方法中，用喷雾装置将其中 50-80% 的纯化山梨醇溶液分散成极细的液滴，同时向喷雾塔中引入细分的晶体山梨醇和空气，以至于在晶体山梨醇颗粒上覆盖一层薄膜。为了蒸发水分，另外鼓入一股热空气流。根据热空气的温度和热空气与山梨醇溶液的比率，残留水分可能在相对宽的范围内变动。在 20-90 分钟的结晶期后，干燥的产品被冷却到低于 40 °C，排出一部分产品，另一部分循环回喷雾塔。用这种方法生产的晶体山梨醇的使用性能终究不令人满意。为了克服已知方法生产的产品的缺点，DE-A-37 32 141 提出了一种生产具有改进的使用性能的山梨醇晶体的方法，其中按喷雾干燥的原理操作，向喷雾干燥器中供应 50-80% 的山梨醇水溶液。

本发明的一个目的是提供一种生产晶体山梨醇的方法，按照熔体结晶的原理操作，但没有已知熔体结晶的缺点。本发明方法生产的 D-山梨醇晶体的熔点为 98-100 °C，水含量 < 0.5 重量%， γ -形态晶体的含量 > 90%。当用作工业原料时，这种产品具有优化的使用性能。因此，开发或改进了按前述的带有真空蒸发的熔体结晶原理操作的生产方法，以至于在较长的操作周期内安全而可靠地维持产品质量，同时操作经济。

本发明目的是这样实现的，其中水含量 < 0.5 重量% 且温度高于熔体凝固点 5-15 °C 的 D-山梨醇在熔体结晶器中结晶，熔体结晶器由冷却的容器和水平设置的、可旋转的轴组成，轴上配备了碟形元件和混合棒，

碟形元件和/或混合棒以螺旋方式设置在轴上，其中碟形元件、混合棒和/或轴被冷却，从熔体结晶器中排出的晶体被粉碎、过筛以获得 γ -形态的 D-山梨醇晶体含量高于 90% 的最终产品。

使用本发明的熔体结晶方法，不再需要向 D-山梨醇熔体中加入固体 D-山梨醇，因为本发明熔体结晶方式形成足够的晶核。由于使用了本发明的混合元件，施加了相对高的机械能，能产生平均粒径小的晶体，其中仅有少量的熔体，氢最终产品不会被大量无形 D-山梨醇所污染。在本发明方法中，有利的是省去了产品的后续熟化，即省去了无定形 D-山梨醇或以 α -或 β -形态存在的 D-山梨醇转化成 γ -形态。而且，本发明的熔体结晶有利地使粉碎操作保持在低水平。最后，按照本发明。由于冷却了熔体结晶器的各部分，实现了非常有利的熔体结晶过程，使得最终产品中 γ -形态晶体 $>90\%$ ，从而省去了最终产品的后续熟化步骤。

按照本发明，在 5-200 毫巴、优选在 50-200 毫巴的压力和 130-170 $^{\circ}\text{C}$ 、优选在 130-140 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下，通过蒸发，将水含量为 60-80 重量% 的 D-山梨醇转化水含量 <0.5 重量% 的 D-山梨醇熔体，并将 D-山梨醇熔体冷却到高于熔体凝固点 5-15 $^{\circ}\text{C}$ 、优选 10-15 $^{\circ}\text{C}$ 是特别有利的。借助本发明的蒸发，脱掉了大量的水，在冷却 D-山梨醇熔体上所需的努力就相对小。

按照本发明，在薄膜蒸发器中蒸发 D-山梨醇水溶液是特别有利的，因为在这一装置中可以非常精确地维持蒸发条件，可以相对短的时间内实现脱水。

按照本发明的另一方面，D-山梨醇被冷却到 105-115 $^{\circ}\text{C}$ ，D-山梨醇在熔体结晶器内的平均停留时间为 1-5 小时，从熔体结晶器中排出的晶体的平均粒径 $d_{50}<2\text{ mm}$ 。在这一操作条件下，可以安全地生产高质量的最终产品。

按照本发明，提供了一种连续进行的方法，在效率上是特别有利的。按照本发明，能可靠地维持连续操作的安全性。

本发明的主题将在下面参照附图进行详细的说明。

储罐 (1) 中盛有 D-山梨醇溶液，其中 D-山梨醇含量为约 70 重量

%。这种溶液可以从市场上购得。D-山梨醇是由D-葡萄糖水溶液催化加氢制得的。在生产D-山梨醇后，水溶液被纯化和浓缩到D-山梨醇含量为约70重量%。储罐(1)带有一搅拌器，图中未示出。

D-山梨醇水溶液经管线(2)连续地供应到薄膜蒸发器(3)中，其中配备了搅拌器(4)，搅拌器(4)上有一个或多个刮刀(5)。D-山梨醇水溶液以薄膜的形式沿薄膜蒸发器(3)的壁喷淋而下，由在加热夹套(6)内循环的加热介质加热到约135℃的温度。在薄膜蒸发器(3)内，水被从D-山梨醇中除去，其残留含量<0.5重量%。水的蒸发在约100毫巴的压力下进行，水蒸汽经管线(7)排出薄膜蒸发器(3)。在薄膜蒸发器(3)中产生的D-山梨醇熔体被刮刀(5)从薄膜蒸发器(3)的壁上连续除去，并经管线(8)在约135℃的温度下从薄膜蒸发器(3)的下部连续地流出冷却器(9)，在这里被冷却到约110-115℃。在这一条件下，D-山梨醇熔体具有良好的流动性能，以至于连续操作不会受到阻碍。在管线(8)中流动的D-山梨醇熔体被调节到常压，以至于冷却器(9)在常压下操作。

冷却后的D-山梨醇熔体温度为110-115℃，经管线(10)连续引入熔体结晶器(11)。熔体结晶器(11)设计成圆桶容器，它具有一冷却夹套(12)，热量由冷却介质发散出去。此外，熔体结晶器(11)上提供了一可旋转轴(13)，轴上安装了碟形元件(14)和混合棒(15)。冷却介质流过轴(13)以及碟形元件(14)和混合棒(15)，以至于热量从熔体结晶器(11)和这些元件中发散出去。混合棒(15)以螺旋形式设置在碟形元件(14)上，以至于由碟形元件(14)引起的径向混合效果与混合棒(15)引起的轴向传输叠加。此外，碟形元件(14)和混合棒(15)粉碎了在熔体结晶器(11)中形成的晶体聚结体。在熔体结晶器(11)的前部，D-山梨醇熔体转化为类似塑料的物质。在熔体结晶器(11)的中部，较冷和已变硬的D-山梨醇物质由混合元件施加的机械能所破碎。在熔体结晶器(11)的后部，破碎的物质被进一步粉碎，此外，在熔体结晶器(11)的中部和前部形成的部分D-山梨醇晶体内部循环。粉末状的晶体D-山梨醇经水平设置的出口从熔体结晶器(11)中排出，在出口处设置一垂直可调的堰以控制熔体结晶器(11)内的D-山梨醇量，离开熔体结晶器(11)的D-山梨醇晶体的温度为

40-60 ℃。特别地，混合棒(15)防止熔体结晶器(11)内的结块。

D-山梨醇结晶经管线(16)传送到研磨机(17)，产品在其中研碎。然而，因为离开熔体结晶器(11)的 D-山梨醇晶体的粒径 $d_{50} < 2\text{mm}$ ，经常 $d_{50} < 1\text{mm}$ ，所以研磨操作相对小。研碎后的产品经管线(18)送入筛(19)，具有所需相应粒径的最终产品经管线(20)排出。粒径过大的一部分经管线(21)循环回研磨机(17)，粒径过小的一部分经管线(22)回到储罐(1)，通过搅拌溶解在 D-山梨醇水溶液中。

经管线(20)排出的最终产品的熔点为 98-100 ℃，水含量 < 0.5 重量%， γ -形态的含量 $> 90\%$ ， γ -形态的含量通常 $> 95\%$ 。本发明方法生产的 D-山梨醇晶体具有良好的使用性能，并且具有良好的自由流动性，在储存期间各个晶体不会聚结。

