



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111675615 A

(43)申请公布日 2020.09.18

(21)申请号 202010527836.2

(22)申请日 2020.06.11

(71)申请人 南京大学

地址 210000 江苏省南京市栖霞区仙林大道163号

(72)发明人 周政 刘颖 陈磊 闫瀚钊
董旺来 曹志

(74)专利代理机构 北京中索知识产权代理有限公司 11640

代理人 刘翔

(51)Int.Cl.

C07C 69/24(2006.01)

C07C 67/08(2006.01)

B01J 31/08(2006.01)

B01J 35/10(2006.01)

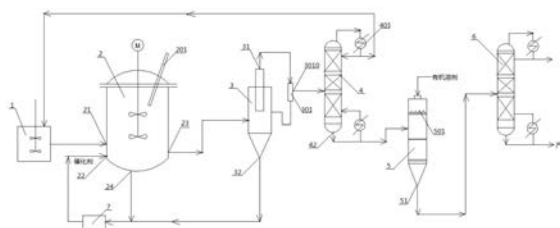
权利要求书2页 说明书6页 附图3页

(54)发明名称

一种十四酸甲酯的制备方法及装置

(57)摘要

本发明提供了一种十四酸甲酯的制备方法及装置。所述制备方法包括如下步骤：将十四酸与甲醇按照1:(2-6)的摩尔比混合搅拌形成混合物，加热到50-60℃，添加所述混合物质量的10-30wt%的固体酸催化剂进行酯化反应。本发明的制备方法使用固体酸催化剂替代液体酸催化剂，固体酸催化剂的比表面积及孔体积均比较大，确保了良好的选择性以及反应活性，易于产物分离和提纯，且可反复使用多次，避免了设备腐蚀和环境污染，使企业能够连续性生产；并且在混合物10-30wt%的催化剂用量的特定条件下，提高了反应效率，抑制了副反应的发生，使得产品的转化率达到97.8%-99.7%，提高了最终产物十四酸甲酯的收率。



1. 一种十四酸甲酯的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

将十四酸与甲醇按照1:(2-6)的摩尔比混合搅拌形成混合物,加热到50-60℃,添加所述混合物质量的10-30wt%的固体酸催化剂进行酯化反应。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述固体酸催化剂的用量为所述混合物质量的15-25wt%;

优选地,所述固体酸催化剂的用量为所述混合物质量的20wt%。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述固体酸催化剂为阳离子交换树脂、固体超强酸中的至少一种;

优选地,所述固体酸催化剂为阳离子交换树脂;

优选地所述阳离子交换树脂的类型为Amberlyst 39wet、Amberlyst 36wet、Amberlyst 35wet中的至少一种;

优选地,所述阳离子交换树脂的类型为Amberlyst 39wet。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述混合搅拌的速率为400rpm-600rpm。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,进行所述酯化反应后,还包括对酯化反应后的反应产物进行定量分析的步骤,所述定量分析采用气相色谱仪;

优选地,所述气相色谱仪的气化温度为270-280℃,检测温度为280-290℃。

6. 一种采用权利要求1-5任一项所述十四酸甲酯制备方法的制备装置,其特征在于,包括用于将原料进行预混的预混罐,所述预混罐连接全混釜,所述全混釜上设置有用于通入固体酸催化剂的催化剂进口以及通入原料的原料进口,所述全混釜上设置有控温装置。

7. 根据权利要求6所述的制备装置,其特征在于,所述全混釜的侧壁设有产物出口,反应产物从产物出口进入催化剂分离器中进行催化剂的分离回收;

优选地,所述催化剂分离器的顶部设置有液相出口,所述液相出口连接有膜过滤器以用于分离液相物料中的催化剂;

优选地,所述膜过滤器的底部设置有催化剂回收口,所述膜过滤器的侧壁设置有产品出口以用于纯化后的产品排出,所述催化剂回收口与所述催化剂分离器的侧壁连接以用于部分物料返回所述催化剂分离器中继续提纯分离。

8. 根据权利要求7所述的制备装置,其特征在于,所述全混釜的底部设有第一催化剂出口;所述催化剂分离器的底部设置第二催化剂出口,所述第二催化剂出口和所述第一催化剂出口连通共同回收;

优选地,所述制备装置还包括催化剂再生器,所述催化剂再生器的侧壁分别与所述第一催化剂出口和第二催化剂出口连接;

优选地,所述催化剂再生器的侧壁与所述催化剂进口连接以用于再生后的催化剂重新返回所述全混釜。

9. 根据权利要求7所述的制备装置,其特征在于,所述产品出口连接第一精馏塔以用于将产物与甲醇分离;所述第一精馏塔的塔顶设置有塔顶冷凝器,从所述塔顶冷凝器出来的冷凝液一部分返回所述第一精馏塔,一部分去往预混罐。

10. 根据权利要求7所述的装置,其特征在于,所述第一精馏塔塔底设置有重组分出口,所述重组分出口连接有萃取塔以用于产物萃取提纯;

优选地,所述萃取塔的顶部设有萃取溶剂喷头,所述萃取塔的底部设有萃取液出口,所述萃取液出口连接第二精馏塔以用于脱除萃取溶剂。

一种十四酸甲酯的制备方法及装置

技术领域

[0001] 本发明涉及十四酸甲酯的制备领域,具体而言,涉及一种十四酸甲酯的制备方法及装置。

背景技术

[0002] 由于传统的不可再生柴油的枯竭和温室气体人为排放的增加,生物柴油被认为是一种很有前途的替代能源,近年来得到了广泛的关注。十四酸甲酯作为生物柴油的主要成分之一,具有高十六烷值、高闪点、良好的排放特性、可再生和极好的生物降解性等优点,被视为一种极具潜力的柴油添加剂和燃料替代品。除了用于生物柴油,十四酸甲酯也可用于蜂蜜、椰子等食用香精以及日用香精,还可用于有机化学品制备。因此,十四酸甲酯作为一种重要的脂肪酸甲酯具有重大的应用价值,研发一条绿色经济的十四酸甲酯工艺路线是极具现实意义的。

[0003] 目前工业上生产十四酸甲酯普遍采用的是以十四酸和甲醇为原料,浓硫酸作为催化剂,进行酯化反应,浓硫酸具有相当高的活性,但其存在设备腐蚀严重、难于连续生产、酸度要求严格、环境污染严重等弊端,而且产物难分离提纯、副产物多、使得产率大大的降低。

[0004] 有鉴于此,特提出本发明。

发明内容

[0005] 本发明的第一目的在于提供一种十四酸甲酯的制备方法,该制备方法使用固体酸催化剂替代液体酸催化剂,固体酸催化剂的比表面积及孔体积均比较大,确保了良好的选择性以及反应活性,易于产物分离和提纯,且可反复使用多次,避免了设备腐蚀和环境污染,使企业能够连续性生产;并且在特定的固体酸催化剂用量的特定条件下,极大的提高了反应效率,抑制了副反应的发生,能使得产品的转化率达到97.8%-99.7%,提高了最终产物十四酸甲酯的收率。

[0006] 本发明的第二目的在于提供一种采用上述制备方法的装置,该装置成本低、操作方便、利用该装置得到的十四酸甲酯的收率高。

[0007] 为了实现本发明的上述目的,特采用以下技术方案:

[0008] 本发明提供了一种十四酸甲酯的制备方法,包括如下步骤:

[0009] 将十四酸与甲醇按照1:(2-6)的摩尔比混合搅拌形成混合物,加热到50-60℃,添加所述混合物质量的10-30wt%的固体酸催化剂进行酯化反应。

[0010] 现有技术中,工业上生产十四酸甲酯普遍采用的是以十四酸和甲醇为原料,浓硫酸作为催化剂,进行酯化反应,浓硫酸具有相当高的活性,但其存在设备腐蚀严重、难于连续生产、酸度要求严格、环境污染严重等弊端,而且产物难分离提纯、副产物多、使得产率大大的降低。

[0011] 本发明的制备方法通过使用固体酸催化剂替代液体酸催化剂,固体酸催化剂的比表面积及孔体积均比较大,确保了良好的选择性以及反应活性,易于产物分离和提纯,且可

反复使用多次,避免了设备腐蚀和环境污染,使企业能够连续性生产;并且在混合物10-30wt%的催化剂用量的特定条件下,极大的提高了反应效率,抑制了副反应的发生,能使得产品的转化率达到97.8%-99.7%,极大的提高了最终产物十四酸甲酯的产量和质量。

[0012] 在本发明的方案中,不仅采用了固体酸催化剂代替传统的液体酸催化剂,并且对于所采用的固体酸催化剂的用量进行了优化,因为当催化剂用量太大不仅后续处理增加负担,也不会进一步增加反应的转化率,如果催化剂用量太少又起不到应有的催化效果,因此适宜的催化剂用量是必要的。

[0013] 优选地,所述固体酸催化剂的用量为所述混合物质量的15-25wt%;优选地,所述固体酸催化剂的用量为20wt%。本发明人通过大量实践发现,固体酸催化剂的比表面积大从而使负载金属离子生成的催化剂能获得良好的分散度,反应物质能吸附于空穴外表面结构上,因反应物分子与金属离子发生反应而使处于反应中心位置的催化剂浓度大大提高,从而在很大程度上提高了反应活性,当催化剂最优用量为20wt%时,产品的转化率达到99.7%。

[0014] 优选地,所述固体酸催化剂为阳离子交换树脂、固体超强酸中的至少一种;所述固体酸催化剂为阳离子交换树脂,相比其它的固体酸催化剂,阳离子交换树脂和固体超强酸稳定性好、更容易与反应物分离以及可重复多次使用的特点,尤其是阳离子交换树脂不仅具有优良的催化性能,而且具备较高的机械强度。

[0015] 优选地,所述阳离子交换树脂为Amberlyst 39wet、Amberlyst 36wet或Amberlyst 35wet。优选地,所述阳离子交换树脂为Amberlyst 39wet。Amberlyst 39wet、Amberlyst 36wet或Amberlyst 35wet均为陶氏化学生产的离子交换树脂系列,尤其是Amberlyst 39wet为大孔强酸低交联度催化剂,其开放的孔结构尤其适用于酯化反应。

[0016] 优选地,所述搅拌速率为400rpm-600rpm,控制适宜的搅拌速率能使原料转化率提高,生产出来的十四酸甲酯性能更加优异。

[0017] 优选地,进行所述酯化反应后,还包括对酯化反应后的反应产物进行定量分析的步骤,所述定量分析采用气相色谱仪;

[0018] 优选地,所述气相色谱仪的操作条件是载气为N₂,柱前压:45.2kPa;尾吹气(N₂)流量为:30mL/min;H₂:40mL/min;空气:400mL/min;气化室温度为270-280℃,检测器温度为280-290℃,进样量为0.5μL。采用气相色谱仪对样品进行定性、定量的分析,可以快速准确的对酯化反应过程和产物质量和产率进行控制分析。

[0019] 本发明还提供了一种采用上述制备方法的制备装置,包括用于将原料进行预混的预混罐,所述预混罐连接全混釜,所述全混釜上设置有利于通入固体酸催化剂的催化剂进口以及通入原料的原料进口,所述全混釜上设置有控温装置。

[0020] 优选地,所述全混釜的侧壁设有产物出口,反应产物从产物出口进入催化剂分离器中进行催化剂的分离回收;

[0021] 优选地,所述催化剂分离器的顶部设置有液相出口,所述液相出口连接有膜过滤器以用于分离液相物料中的催化剂;

[0022] 优选地,所述膜过滤器的底部设置有催化剂回收口,所述膜过滤器的侧壁设置有产品出口以用于纯化后的产品排出,所述催化剂回收口与所述催化剂分离器的侧壁连接以用于部分物料返回所述催化剂分离器中继续提纯分离。

[0023] 优选地,所述全混釜的底部设有第一催化剂出口;所述催化剂分离器的底部设置第二催化剂出口,所述第二催化剂出口和所述第一催化剂出口连通共同回收。

[0024] 优选地,所述制备装置还包括催化剂再生器,所述催化剂再生器的侧壁分别与所述第一催化剂出口和第二催化剂出口连接;优选地,所述催化剂再生器的侧壁与所述催化剂进口连接以用于再生后的催化剂重新返回所述全混釜。

[0025] 优选地,所述产品出口连接第一精馏塔以用于将产物与甲醇分离;所述第一精馏塔的塔顶设置有塔顶冷凝器,从所述塔顶冷凝器出来的冷凝液一部分返回所述第一精馏塔,一部分去往预混罐。

[0026] 优选地,所述第一精馏塔塔底设置有重组分出口,所述重组分出口连接有萃取塔以用于产物萃取提纯。

[0027] 优选地,所述萃取塔的顶部设有萃取溶剂喷头,所述萃取塔的底部设有萃取液出口,所述萃取液出口连接第二精馏塔以用于脱除萃取溶剂。

[0028] 与现有技术相比,本发明的有益效果在于:

[0029] 本发明的制备方法使用固体酸催化剂替代液体酸催化剂,固体酸催化剂的比表面积及孔体积均比较大,确保了良好的选择性以及反应活性,易于产物分离和提纯,且可反复使用多次,避免了设备腐蚀和环境污染,使企业能够连续性生产;并且在混合物10-30wt%的催化剂用量的特定条件下,极大的提高了反应效率,抑制了副反应的发生,能使得产品的转化率达到97.8%-99.7%,提高了最终产物十四酸甲酯的收率。

附图说明

[0030] 通过阅读下文优选实施方式的详细描述,各种其他的优点和益处对于本领域普通技术人员将变得清楚明了。附图仅用于示出优选实施方式的目的,而并不认为是对本发明的限制。而且在整个附图中,用相同的参考符号表示相同的部件。在附图中:

[0031] 图1为本发明实施例提供的十四酸甲酯的制备装置结构示意图;

[0032] 图2为实施例1-5的催化剂用量对十四酸酯化反应的影响关系示意图;

[0033] 图3为实施例6-9不同催化剂对十四酸酯化反应的影响关系示意图;

[0034] 图4为本发明实施例3所得到反应产物的气相色谱图;

[0035] 图5为本发明实施例10所得到产物的气相色谱图。

[0036] 附图说明:

[0037] 1-预混罐;	2-全混釜;
[0038] 21-原料进口;	22-催化剂进口;
[0039] 23-产物出口;	24-第一催化剂出口;
[0040] 201-控温装置;	
[0041] 3-催化剂分离器;	31-液相出口;
[0042] 301-膜过滤器;	3010-产品出口;
[0043] 32-第二催化剂出口;	4-第一精馏塔;
[0044] 401-塔顶冷凝器;	42-重组分出口;
[0045] 5-萃取塔;	51-萃取液出口;
[0046] 501-萃取溶剂喷头;	6-第二精馏塔;

[0047] 7-催化剂再生器。

具体实施方式

[0048] 下面将结合附图和具体实施方式对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述,但是本领域技术人员将会理解,下列所描述的实施例是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例,仅用于说明本发明,而不应视为限制本发明的范围。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市售购买获得的常规产品。

[0049] 在本发明的描述中,需要说明的是,术语“中心”、“上”、“下”、“左”、“右”、“竖直”、“水平”、“内”、“外”等指示的方位或位置关系为基于附图所示的方位或位置关系,仅是为了便于描述本发明和简化描述,而不是指示或暗示所指的装置或元件必须具有特定的方位、以特定的方位构造和操作,因此不能理解为对本发明的限制。此外,术语“第一”、“第二”、“第三”仅用于描述目的,而不能理解为指示或暗示相对重要性。

[0050] 在本发明的描述中,需要说明的是,除非另有明确的规定和限定,术语“安装”、“相连”、“连接”应做广义理解,例如,可以是固定连接,也可以是可拆卸连接,或一体地连接;可以是机械连接,也可以是电连接;可以是直接相连,也可以通过中间媒介间接相连,可以是两个元件内部的连通。对于本领域的普通技术人员而言,可以根据具体情况理解上述术语在本发明中的具体含义。

[0051] 为了更加清晰的对本发明中的技术方案进行阐述,下面以具体实施例的形式进行说明。

[0052] 实施例1

[0053] 采用图1所示的装置,将十四酸与甲醇按照1:5的摩尔比通入预混罐1中,以400rpm-600rpm的速率搅拌至十四酸完全溶解形成混合物后从原料进口21进入全混釜2中;

[0054] 同时,将混合物质量的10wt%的催化剂Amberlyst 39wet通过催化剂进口22添加入全混釜2中进行酯化反应,全混釜2上设置有控温装置201用于控制酯化反应过程中的温度保持在50-60℃,所述反应间隔一定的时间取样并进行气相色谱分析,气相色谱仪的操作条件是载气为N₂,柱前压:45.2kPa;尾吹气(N₂)流量为:30mL/min;H₂:40mL/min;空气:400mL/min;气化室温度为270-280℃,检测器温度为280-290℃,进样量为0.5μL。

[0055] 反应产物从产物出口23出来后进入催化剂分离器3中进行催化剂的分离,催化剂分离器3的顶部设置有液相出口31,液相出口31连接有膜过滤器301以用于分离液相物料中的催化剂,膜过滤器301的侧壁设置有产品出口3010以用于纯化后的产品排出,从产品出口3010出来的纯化后的产品进入第一精馏塔4中精馏进行将产物与甲醇分离,第一精馏塔4的塔顶设置有塔顶冷凝器401,从塔顶冷凝器401出来的冷凝液一部分返回第一精馏塔4中,一部分去往预混罐1,第一精馏塔4的塔底设有重组分出口42,分离出甲醇后的产物从重组分出口42进入萃取塔50中进行产物萃取提纯,萃取塔50的顶部上设置有萃取溶剂喷头501,有机溶剂从萃取塔50的塔顶进入通过喷淋方式对产物进行萃取,萃取塔50的底部设有萃取液出口51,萃取液从萃取液出口51出口出来后进入第二精馏塔6中进行萃取溶剂的脱除,脱除有机溶剂后的最终产品十四酸甲酯从第二精馏塔6的底部采出。

[0056] 另外,全混釜2的底部设有第一催化剂出口24,催化剂分离器3的底部设有第二催化剂出口32,第一催化剂出口24和第二催化剂出口32出口连通共同回收,本实施例中,制备装置还包括催化剂再生器7,所述催化剂再生器7的侧壁分别与所述第一催化剂出口24和第二催化剂出口32连接;所述催化剂再生器7的侧壁与所述催化剂进口22连接以用于再生后的催化剂重新返回所述全混釜2利用。

[0057] 实施例2

[0058] 本实施例的操作步骤与实施例1一致,不同之处在于,采用的是混合物质量的15wt%的催化剂Amberlyst 39wet。

[0059] 实施例3

[0060] 本实施例的操作步骤与实施例1一致,不同之处在于,将混合物质量的20wt%的催化剂Amberlyst 39wet。具体产物的气相色谱图参见图3。

[0061] 实施例4

[0062] 本实施例的操作步骤与实施例1一致,不同之处在于,将混合物质量的25wt%的催化剂Amberlyst 39wet。

[0063] 实施例5

[0064] 本实施例的操作步骤与实施例1一致,不同之处在于,将混合物质量的30wt%的催化剂Amberlyst 39wet。

[0065] 从图2可知,本发明实施例1-5通过对催化剂的用量进行对比,本发明的固体酸催化剂含量在混合物10-30wt%的用量的特定条件下,使得产品的转化率达到97.8%-99.7%,尤其是在混合物30wt%的用量情况下,产品的转化率达到最高点99.7%,可见最优的催化剂用量为30wt%。

[0066] 实施例6

[0067] 本实施例的操作步骤与实施例1一致,不同之处在于,将混合物质量的10wt%的催化剂Amberlyst 15wet加入全混釜2。

[0068] 实施例7

[0069] 本实施例的操作步骤与实施例1一致,不同之处在于,将混合物质量的10wt%的催化剂Amberlyst 35wet加入全混釜2。

[0070] 实施例8

[0071] 本实施例的操作步骤与实施例1一致,不同之处在于,将混合物质量的10wt%的催化剂Amberlyst 36wet加入全混釜2。

[0072] 实施例9

[0073] 本实施例的操作步骤与实施例1一致,不同之处在于,将混合物质量的10wt%的催化剂Lewatit K2620加入全混釜2。

[0074] 从图3可知,通过对催化剂的种类进行变换,将上述实施例6-9和实施例1相比较,固体酸催化剂Amberlyst 39wet的活性最好,得到的十四酸甲酯的产率最高。

[0075] 实施例10

[0076] 本实施例的操作步骤与实施例3一致,不同之处在于,将十四酸与甲醇按照1:3的摩尔比通入预混罐1中,具体产物的气相色谱图参见图4。

[0077] 由图4和图5的气相色谱图可知,采用了本发明的方案所得到的十四酸甲酯均达到

了理想的产率。

[0078] 总之,本发明的制备方法使用固体酸催化剂替代液体酸催化剂,固体酸催化剂的比表面积及孔体积均比较大,确保了良好的选择性以及反应活性,易于产物分离和提纯,且可反复使用多次,避免了设备腐蚀和环境污染,使企业能够连续性生产;并且在混合物10-30wt%的催化剂用量的特定条件下,极大的提高了反应效率,抑制了副反应的发生,能使得产品的转化率达到97.8%-99.7%,提高了最终产物十四酸甲酯的产量和质量。

[0079] 最后应说明的是:以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述各实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的范围。

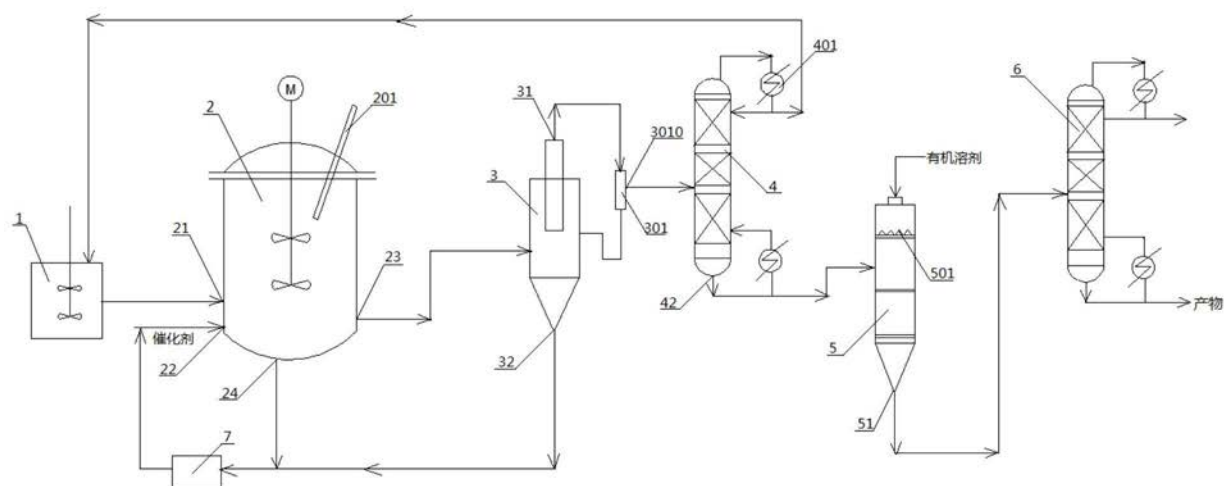


图1

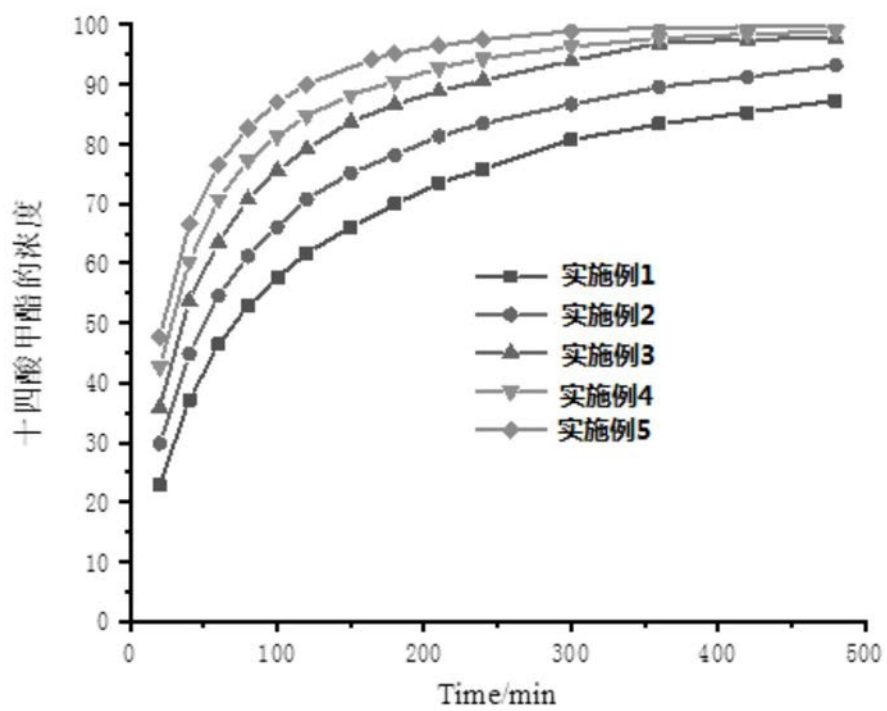


图2

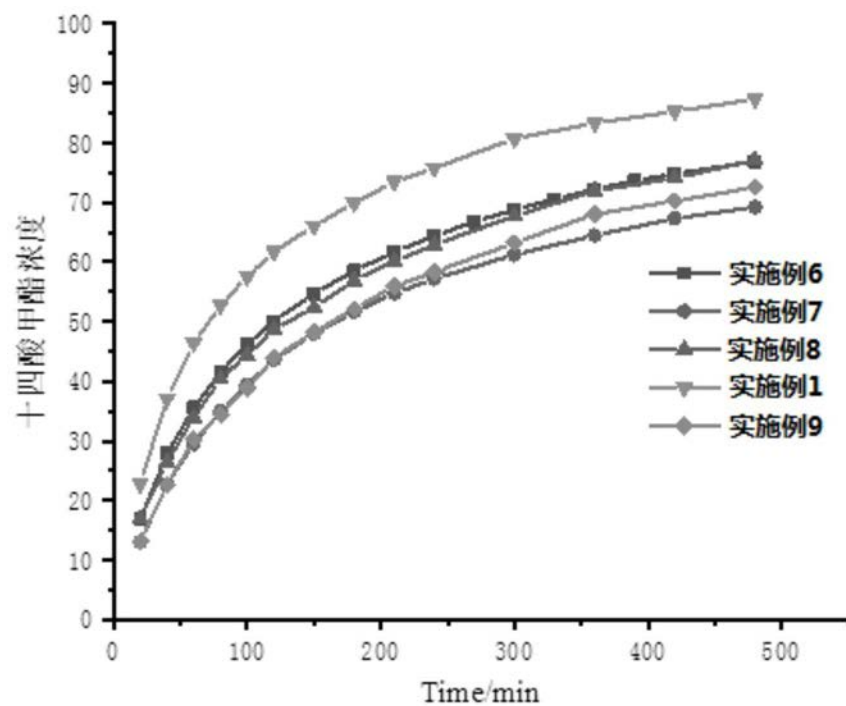


图3

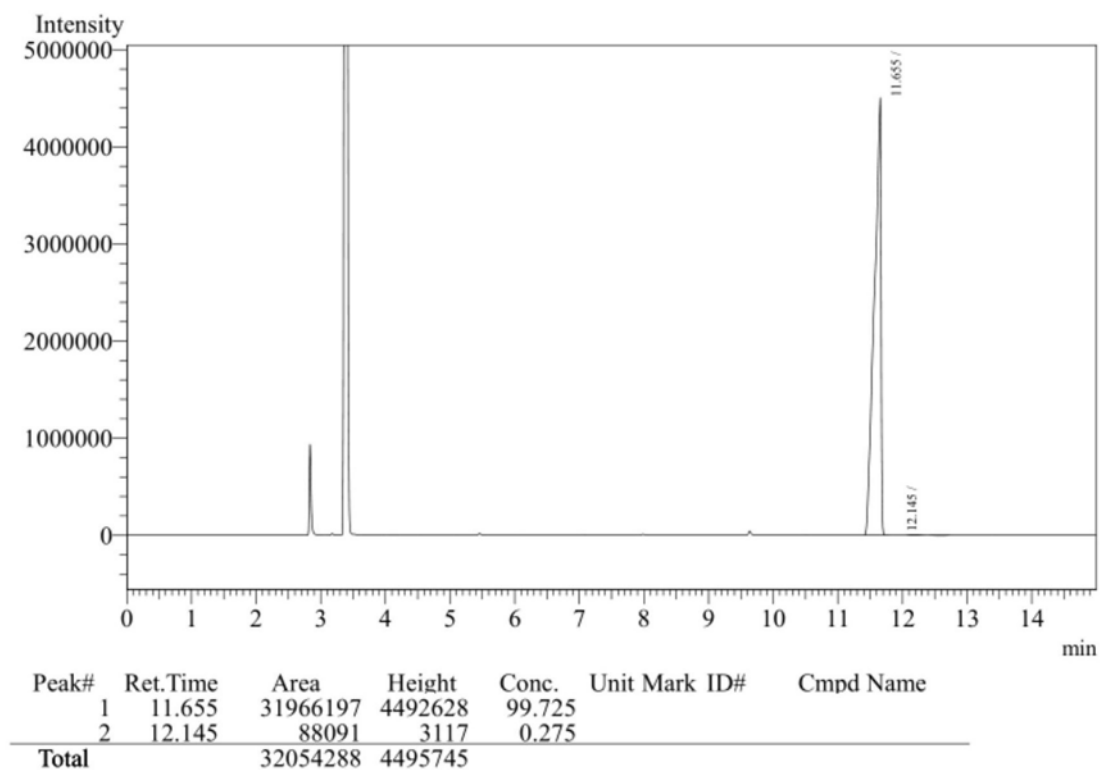


图4

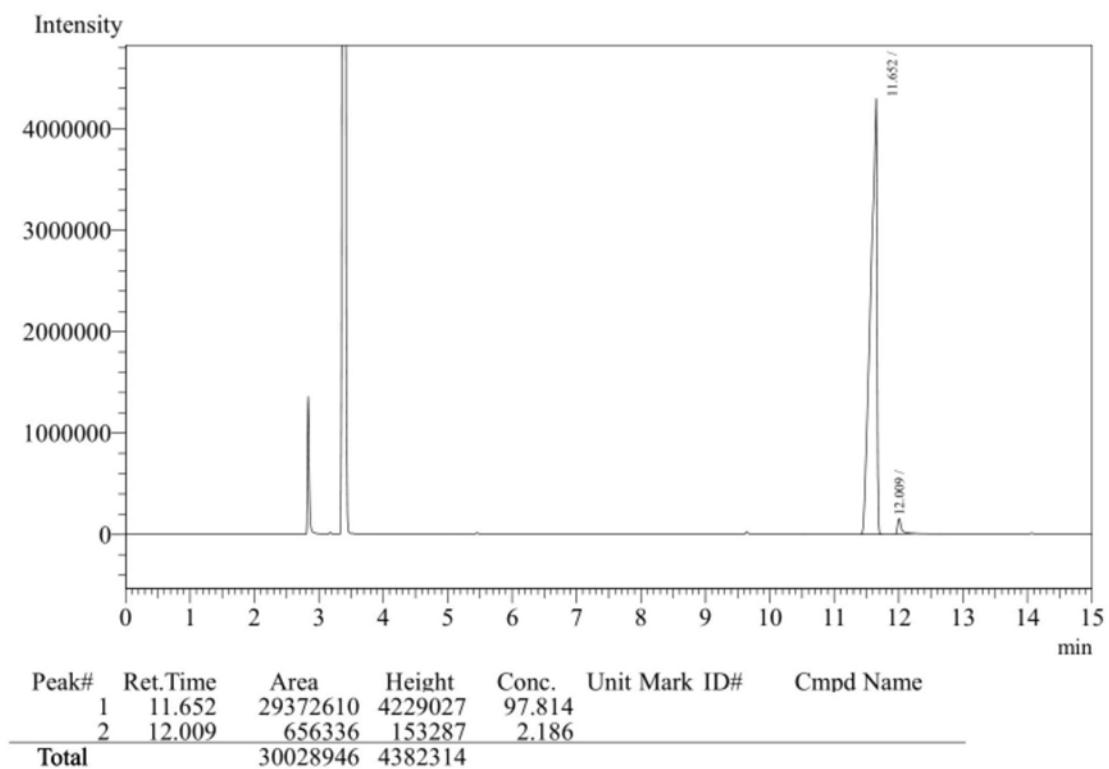


图5