(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 111266064 A
(43)申请公布日 2020.06.12

(21)申请号 202010180212.8

(22)申请日 2020.03.16

(71)申请人 河北科技大学
地址 050018 河北省石家庄市裕华东路70号

(72)发明人 郑学明 张浩 尚会建 刘红梅

(74)专利代理机构 北京汇智英财专利代理事务所(普通合伙) 11301
代理人 吴怀权

(51)Int.Cl.
B01J 8/02(2006.01)
C07C 67/08(2006.01)
C07C 69/716(2006.01)

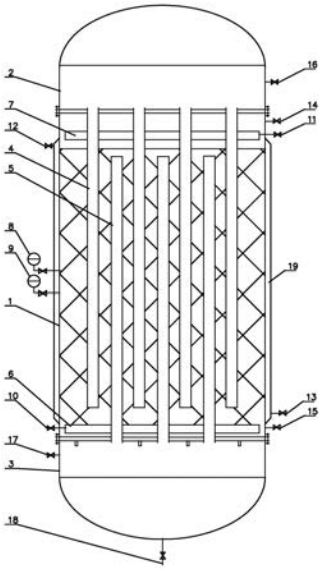
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种2-酮基-L-古龙酸催化酯化装置及2-酮基-L-古龙酸酯的制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种2-酮基-L-古龙酸催化酯化装置及2-酮基-L-古龙酸酯的制备方法,该装置使酯化反应在筒体内进行,筒体内部的空间填充催化剂并设置膜组件,酯化反应在膜组件表面进行,在酯化的过程中膜组件能够将水选择性分离排出至筒体外,使反应向生成酯的方向移动,从而酯化反应保持较高的速率和转化率,而蒸发的醇类溶剂则被阻隔于容器中继续参与反应,不需要再对醇类溶剂进行压缩液化再补充,降低能耗,采用强酸性离子交换树脂做催化剂,克服了以往工艺硫酸为催化剂造成设备腐蚀、产品精制困难的缺陷,同时减少了环境污染,其具有转化率高(古龙酸转化率高达98.5),选择性好,能耗低、反应时间短、可连续化生产等优点。



CN 111266064 A

1.一种2-酮基-L-古龙酸催化酯化装置，包括带有夹套的筒体，其特征在于，所述筒体内部设置换热组件、膜组件、液体收集组件和液体分布组件，所述筒体内部的其余空间为催化剂填装室；

所述膜组件能够将水选择性分离排出至所述筒体外侧；

所述液体收集组件设置于所述筒体内侧底部；

所述液体分布组件设置于所述筒体内侧顶部；

所述换热组件的主体部分设置于所述液体收集组件和所述液体分布组件之间；

所述膜组件的主体部分设置于所述液体收集组件和所述液体分布组件之间。

2.根据权利要求1所述的一种2-酮基-L-古龙酸催化酯化装置，其特征在于，所述膜组件包括多个渗透蒸发膜管和管板，多个所述渗透膜蒸发管垂直的设置于所述筒体内部，所述渗透膜蒸发管通过所述管板固定。

3.根据权利要求2所述的一种2-酮基-L-古龙酸催化酯化装置，其特征在于，所述筒体上端设置气体汇集室，多个所述渗透蒸发膜管顶端与所述气体汇集室连通，所述气体汇集室通过气体出口与负压单元连接。

4.根据权利要求2所述的一种2-酮基-L-古龙酸催化酯化装置，其特征在于，所述渗透蒸发膜管为外侧包覆亲水性材料的多孔陶瓷管。

5.根据权利要求1所述的一种2-酮基-L-古龙酸催化酯化装置，其特征在于，所述换热组件包括垂直设置的多个换热管和换热室，所述换热室设置于所述筒体下端，多个所述换热管与所述换热室形成通路。

6.根据权利要求1所述的一种2-酮基-L-古龙酸催化酯化装置，其特征在于，所述液体收集组件通过出料管与所述筒体的外界连通，所述液体分布组件通过进料管与所述筒体的外界连通。

7.根据权利要求1所述的一种2-酮基-L-古龙酸催化酯化装置，其特征在于，所述筒体外侧设置测温组件和测压组件，所述测温组件和测压组件分别用于监测所述筒体内部的温度和压力。

8.一种利用权利要求1至7任一项所述的一种2-酮基-L-古龙酸催化酯化装置制备2-酮基-L-古龙酸酯的方法，其特征在于，酯化反应产生的水通过渗透蒸发膜管选择性分离，蒸发的醇类溶剂被限制在筒体内继续参与反应，包括如下步骤：

S1将催化剂填充至筒体内部，并通过夹套和换热组件控制反应温度50℃-130℃，控制压力50-90kPa；

S2将2-酮基-L-古龙酸和醇类溶剂的混合溶液通过液体分布组件加入筒体内部，混合溶液在渗透蒸发膜管表面停留时间为1-300S，酯化反应生成的水由渗透蒸发膜管选择性分离；

S3从液体收集组件抽出并收集2-酮基-L-古龙酸酯。

9.根据权利要求8所述的制备2-酮基-L-古龙酸酯的方法，其特征在于，步骤S1中所述催化剂为强酸性离子交换树脂。

10.根据权利要求8所述的制备2-酮基-L-古龙酸酯的方法，其特征在于，步骤S2中所述醇类溶剂为甲醇或乙醇。

一种2-酮基-L-古龙酸催化酯化装置及2-酮基-L-古龙酸酯的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及化工技术领域，具体涉及一种2-酮基-L-古龙酸催化酯化装置及2-酮基-L-古龙酸酯的制备方法。

背景技术

[0002] 2-酮基-L-古龙酸酯化反应是维生素C生产过程中的重要步骤，目前工业是以浓硫酸为催化剂，在间歇反应釜中2-酮基-L-古龙酸和甲醇反应生产古龙酸酯。由于酯化反应是可逆反应，受化学平衡限制，2-酮基-L-古龙酸的转化率很低，在很大程度上限制了维生素C的生产。为此生产中为提高转化率，采用蒸馏方法蒸发水分，但由于甲醇沸点低，大量的甲醇随之蒸出，又由于甲醇在过程中既是反应物也是溶剂，蒸出的甲醇经分离后必须补充回去。甲醇蒸发和补充，造成大量的能量消耗。

发明内容

[0003] 为解决上述技术中存在的问题，本发明提供一种2-酮基-L-古龙酸催化酯化装置，包括带有夹套的筒体，其特征在于，所述筒体内部设置换热组件、膜组件、液体收集组件和液体分布组件，所述筒体内部的其余空间填充催化剂；

所述膜组件能够将水选择性分离排出至所述筒体外侧；

所述液体收集组件设置于所述筒体内侧底部；

所述液体分布组件设置于所述筒体内侧顶部。

[0004] 其中优选的是，所述膜组件包括多个渗透蒸发膜管和管板，多个所述渗透蒸发膜管通过管板竖直的固定于所述筒体内部。

[0005] 上述任一方案中优选的是，所述筒体上端设置气体汇集室，多个所述渗透蒸发膜管顶端与所述气体汇集室连通，所述气体汇集室通过气体出口与负压单元连接。

[0006] 上述任一方案中优选的是，所述渗透蒸发膜管为外侧包覆亲水性材料的多孔陶瓷管。

[0007] 上述任一方案中优选的是，所述换热组件包括垂直设置的多个换热管和换热室，所述换热室设置于所述筒体下端，多个所述换热管与所述换热室形成通路。

[0008] 上述任一方案中优选的是，所述液体收集组件通过出料管与所述筒体的外界连通，所述液体分布组件通过进料管与所述筒体的外界连通。

[0009] 上述任一方案中优选的是，所述筒体外侧设置测温组件和测压组件，所述测温组件和测压组件用于监测所述筒体内部的温度和压力。

[0010] 本发明还提供一种利用上述2-酮基-L-古龙酸催化酯化装置制备2-酮基-L-古龙酸酯的方法，使酯化反应产生的水通过渗透蒸发膜管选择性分离，蒸发的醇类溶剂被限制在筒体内继续参与反应，包括如下步骤：

S1将催化剂填充至筒体内部，并通过夹套和换热组件控制反应温度50℃-130℃，控制

压力50-90kPa；

S2将2-酮基-L-古龙酸和醇类溶剂的混合溶液通过液体分布组件加入筒体内部，混合溶液在渗透蒸发膜管表面停留时间为1-300S，酯化反应生成的水由渗透蒸发膜管选择性分离；

S3从液体收集组件抽出并收集2-酮基-L-古龙酸酯。

[0011] 其中，步骤S1中所述催化剂为强酸性离子交换树脂。

[0012] 其中，步骤S2中所述醇类溶剂为甲醇或乙醇。

[0013] 本发明的有益效果为：本发明采用强酸性离子交换树脂做催化剂，克服了以往工艺硫酸作催化剂造成设备腐蚀、产品精制困难的缺陷，同时减少了环境污染。

[0014] 本发明拥有转化率高(古龙酸转化率高达98.5%)，选择性好、反应时间短、可连续化生产等优点。

[0015] 本发明在密闭的容器中进行反应，醇类溶剂在参与反应前一直处于容器中，基本不需要再对醇类溶剂进行压缩液化再补充，大大的节约了能耗和原料消耗。

附图说明

[0016] 下面结合附图和具体实施方式对本发明作进一步详细的说明。

[0017] 图1是本发明2-酮基-L-古龙酸催化酯化装置的结构示意图。

[0018] 附图标记说明

1、筒体，2、气体汇集室，3、换热室，4、渗透蒸发膜管，5、换热管，6、液体收集组件，7、液体分布组件，8、测温组件，9、测压组件，10、出料管，11、进料管，12、夹套进口，13、夹套出口，14、催化剂进口，15、催化剂出口，16、气体出口，17、传热介质进口，18、传热介质出口，19、夹套。

具体实施方式

[0019] 下面结合本发明实施例中的附图，对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述。在下面的描述中阐述了很多具体细节以便于充分理解本发明，但是本发明还可以采用其他不同于在此描述的其它方式来实施，本领域技术人员可以在不违背本发明内涵的情况下做类似推广，因此本发明不受下面公开的具体实施例的限制。

[0020] 如图1所示，为本发明提供的一种2-酮基-L-古龙酸催化酯化装置，包括带有夹套19的筒体1，筒体1内部设置换热组件、膜组件、液体收集组件6和液体分布组件7，筒体1内部的其余空间为催化剂床层(催化剂填装室)，填充催化剂，该催化剂为强酸性离子交换树脂，一般采用大孔型树脂，也可采用凝胶性树脂。

[0021] 液体收集组件6设置于筒体1内侧底部；该液体分布装置6通过出料管10与筒体1外部连接。

[0022] 液体收集组件6为一收集槽或收集盘，反应生成的产物下流至液体收集组件6内，并由外置泵通过出料管10将反应产物抽出本装置外。

[0023] 液体分布组件7设置于筒体1内侧顶部。该液体分布组件7通过进料管11与筒体1外部连接。

[0024] 液体分布组件7由多个互通的管子组成，多个管子横纵交错形成网状，每根管子上

均匀分布多个孔洞，反应液通过进料管11进入液体分布组件7内部，并由孔洞内流出，均匀的向催化剂床(即催化剂填装室内的强酸树脂)释放反应液。

[0025] 膜组件包括多个渗透蒸发膜管4和管板(图中未示出)，管板为现有技术，即一板状金属件，其上设置多个用于固定管路的通孔，多个渗透膜蒸发管4垂直的设置于筒体1内部，渗透膜蒸发管4通过管板固定，筒体1上端设置气体汇集室2，多个渗透蒸发膜管4顶端与气体汇集室2连通，气体汇集室2通过出口16与负压单元连接，该渗透蒸发膜管4为外侧包覆亲水性材料的多孔陶瓷管；该亲水性材料优选PVDF多孔膜(ZNG-g-PVDF)，该多孔膜由中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所设计和制备的一种磺基甜菜碱型两亲离子性纳米水凝胶接枝改性的PVDF多孔膜。这一两亲离子性纳米水凝胶接枝改性的PVDF多孔膜具有优异的综合性抗污染能力，循环过程中通量的恢复率几乎高达100%，具有优秀的油水分离能力。

[0026] 向下流的反应液在渗透蒸发膜管4的外壁上挂膜并在催化剂(强酸树脂)的催化下进行酯化反应，生成水和古龙酸酯。

[0027] 换热组件包括垂直设置的多个换热管5和换热室3，多个换热管5的末端由U形管连通，换热室3设置于筒体1下端，该换热室3配合换热管5用于将筒体1内部的反应热换出以控制整个装置内部的反应温度，筒体1外侧设置测温组件和测压组件，测温组件8和测压组件9用于监测筒体1内部的温度和压力，该换热装置和测温测压组件在现有技术中有多种选择，并不局限于上述结构。

[0028] 本发明一种2-酮基-L-古龙酸催化酯化装置在使用时，按如下步骤进行：

1.将已经活化的催化剂通过催化剂进口14填充至筒体1内部，加热介质通过夹套进口12和夹套出口13出入夹套19，通过夹套19对装置侧壁进行加热，同时与换热管5连接的传热介质进口17和传热介质出口18实现筒体1底部和内部的温控，保证催化剂床层温度稳定在反应所需要的温度。本装置催化剂床层适宜反应温度范围为50℃-130℃，最优的反应温度为70℃-100℃。反应液在膜表面停留时间为1-300秒，最优停留时间50-240秒，压力50-90kPa，最优压力为65-80kPa。

[0029] 2.将2-酮基-L-古龙酸和醇类溶剂混合溶液通过进料管11输入液体分布组件7，液体分布组件7将反应溶液向下均匀分布在催化剂床层，在催化剂颗粒间向下流动，并于渗透蒸发膜管4外壁挂膜，换热组件通过换热管5和筒体1夹套19保证催化剂床层保持在反应适宜的温度，在催化剂催化下2-酮基-L-古龙酸与醇类溶剂催化酯化成2-酮基-L-古龙酸酯和水，与气体汇集室2连通的渗透膜蒸发管4内处于负压，水渗过渗透蒸发膜管4并移动至气体汇集室2再由气体出口16排出反应器，而由于渗透蒸发膜管4上包覆的亲水性材料(ZNG-g-PVDF)将其他物质阻隔在反应容器内，进而促进酯化反应向生成酯的方向进行；完成酯化反应的反应液经液体收集组件6从出料管10被抽出反应器，反应过程中由于高温蒸发的醇类溶剂则依旧被留在反应容器内部，继续参与反应。

[0030] 其反应原理为：混合液在催化剂床层内，在适宜温度和强酸性离子交换树脂催化下，进行酯化反应，生成古龙酸酯，其反应产物水由渗透蒸发膜管4选择性分离至其内部，与渗透蒸发膜管4连接的气体汇集室2内部具有负压，被选择性分离的水分由气体汇集室2收集并经管路排出，以此改变原有的反应平衡，使反应向生成酯的方向移动，从而酯化反应保持较高的速率和转化率，而由于高温蒸发的醇类溶剂则依旧被留在反应容器内部，继续参与反应，不需要再对醇类溶剂进行压缩液化再补充，大大的节约了能耗和原料消耗。

[0031] 本发明所涉及用于2-酮基-L-古龙酸酯化反应的醇可以为甲醇、乙醇或含碳更多的醇;可以为伯醇、仲醇或叔醇;但比较常用的为甲醇、乙醇。

[0032] 实施例一

S1将催化剂填充至筒体内部,并通过夹套和换热组件控制反应温度100℃,控制压力75kPa;

S2将2-酮基-L-古龙酸和醇类溶剂的混合溶液通过液体分布组件加入筒体内部,通过控制混合溶液的流出速率,使混合溶液在渗透蒸发膜管表面停留时间为240S,酯化反应生成的水由渗透蒸发膜管选择性分离;

其中,醇类溶剂为甲醇,2-酮基-L-古龙酸与甲醇的质量体积比为1:5;

S3从液体收集组件抽出并收集2-酮基-L-古龙酸甲酯,收率98.5%。

[0033] 实施例二

S1将催化剂填充至筒体内部,并通过夹套和换热组件控制反应温度70℃,控制压力60kPa;

S2将2-酮基-L-古龙酸和醇类溶剂的混合溶液通过液体分布组件加入筒体内部,通过控制混合溶液的流出速率,使混合溶液在渗透蒸发膜管表面停留时间为200S,酯化反应生成的水由渗透蒸发膜管选择性分离;

其中,醇类溶剂为甲醇,2-酮基-L-古龙酸与甲醇的质量体积比为1:6;

S3从液体收集组件抽出并收集2-酮基-L-古龙酸甲酯,收率97.3%

对比例

申请号为 CN201910873962.0的中国发明专利公开了一种以2-酮基-L-古龙酸为原料连续生产2-酮基-L-古龙酸酯的方法,它采用多台换热器串联构成进料换热器,进料换热器后连接管式反应器作酯化反应装置,管式反应器的物料出口连接进料换热器前M台换热器组合构成的初级换热器的热介质进口,以进料换热器的初级换热器的热介质出口作为生产2-酮基-L-古龙酸酯设备的出料口,进料换热器的后N台换热器组合构成的进料换热器的二级换热器采用外接热源;

生产步骤包括:(1)配料 在配料罐中,按照2-酮基-L-古龙酸与甲醇的质量体积比为1:3～7的比例加入2-酮基-L-古龙酸和甲醇,按照2-酮基-L-古龙酸与浓硫酸的质量体积比为1:0～0.023的比例加入浓硫酸,开动搅拌将料液混合均匀;(2)加热 将混合均匀的料液连续加入进料换热器,通过进料换热器加热将混合料液的温度升高至75～110℃;(3)连续酯化 连续流出进料换热器的混合料液直接进入管式反应器反应,维持反应温度在75～110℃,压力在0.3～0.7MPa,控制料液在管式反应器中的停留时间为15～60min,流出管式反应器,即酯化完毕后的酯化液作为热源通入进料换热器前M台换热器组合构成的初级换热器中,通过与流过进料换热器料液的热交换,降温后进入转化工序。

[0034] 本对比例所提供的方法2-酮基-L-古龙酸酯收率为97.02％,明显低于本发明98.5％的收率。

[0035] 显然,所描述的实施例仅仅是本发明的一部分实施例,而不是全部的实施例。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。

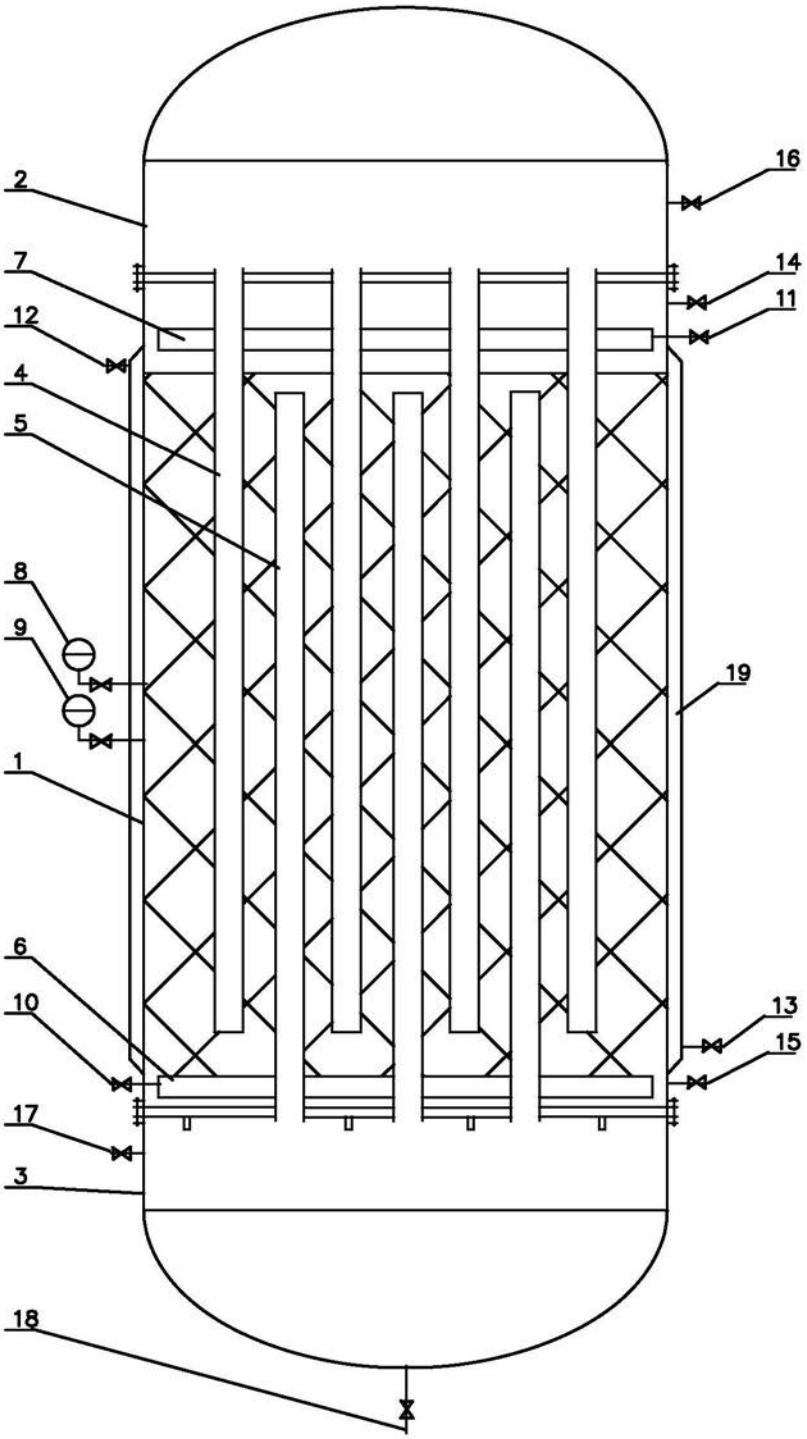


图1