



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113773192 B

(45) 授权公告日 2024. 06. 21

(21) 申请号 202110980168.3

C07C 51/47 (2006.01)

(22) 申请日 2021.08.25

C07C 51/43 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 113773192 A

(56) 对比文件

CN 103965035 A, 2014.08.06

CN 104693018 A, 2015.06.10

(43) 申请公布日 2021.12.10

CN 109824507 A, 2019.05.31

(73) 专利权人 史兰东

审查员 陈蔚

地址 255000 山东省淄博市高新区柳泉路

125号先进陶瓷产业创新园A座510

(72) 发明人 史兰东 史瀚文 史誉

(74) 专利代理机构 济南泉城专利商标事务所

37218

专利代理师 张贵宾

(51) Int. Cl.

C07C 55/21 (2006.01)

C07C 51/42 (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种混合萃取剂提纯十二烷基二元羧酸的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种混合萃取剂提纯十二烷基二元羧酸的方法,将C12正构烷烃和冰醋酸按照一定比例调配成混合萃取剂,在适当温度条件下,将一定量的十二烷基二元羧酸粗品溶入该混合萃取剂中,经过纳滤陶瓷膜过滤纯化后,对纯化的过滤液按照一定速度进行降温,析出高纯度的十二烷基二元羧酸纯品晶体,将混合萃取剂和高纯度的十二烷基二元羧酸纯品晶体,经过高压隔膜板框过滤压榨后,对滤饼进行烘干,得到干燥的高纯十二烷基二元羧酸纯品晶体。利用该方法的到的十二烷基二元羧酸产品,纯度大于99.5%以上,精制提纯收率可达到97.00%以上。

1. 一种混合萃取剂提纯十二烷基二元羧酸的方法,其特征在于:包括以下步骤:

第一步,配置混合萃取剂:按照体积比8.5~9.5:1的比例,将C12正构烷烃和冰醋酸,合成混合萃取剂;

第二步,溶解、过滤:在溶解釜中,加入混合萃取剂到反应釜体积的70%~75%,开启搅拌,开启盘管和夹套进行升温至90℃~95℃,按照每1m<sup>3</sup>混合萃取剂中,溶解300~320kg十二烷基二元羧酸粗品,投入粗品进行溶解;对纳滤陶瓷膜系统升温到85℃~91℃,过滤溶解了十二烷基二元羧酸粗品的混合萃取剂溶液;

第三步,结晶、隔膜板框过滤、纯水顶洗、压榨:

开启结晶釜夹层降温水,调节冷却水流量,将纳滤陶瓷滤溶液温度降至20℃~30℃,逐渐析出十二烷基二元羧酸纯品晶体,至结晶完全;结晶完全的物料,使用高压隔膜板框过滤,十二烷基二元羧酸纯品晶体截留在板框内,混合萃取剂滤过滤分离出去,用纯水顶洗板框内的滤饼,再使用隔膜压榨滤饼;

第四步,混合萃取剂静置分层,分离出上层混合萃取剂和下层水相以及其中的其他杂质:高压隔膜板框过滤出来的混合萃取剂,混合了顶压滤饼的纯水,静置后,混合液分层,C12正构烷烃和部分冰醋酸在上层、下层水相是水和部分醋酸、杂质;上层的C12正构烷烃和部分醋酸,不含有盐分,杂质,直接回用,继续下一批次的生产;

第五步,干燥、包装:将高压隔膜板框截留后,经过纯水顶洗过的,再经过隔膜压榨的十二烷基二元羧酸纯品晶体,使用锥形真空螺带干燥机烘干,得到合格产品,按照客户需求,进行分规格包装;

滤饼烘干,得到精制十二烷基二元羧酸;精制提纯后的十二烷基二元羧酸达到如下技术指标:

单酸:wt%  $\geq 99.50\%$

总酸:wt%  $\geq 99.80\%$

灰分:ppm  $\leq 15$

铁:以Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>计ppm  $\leq 1$

总氮:以N元素计ppm  $\leq 15$

水分:wt%  $\leq 0.1$

十二烷基二元羧酸精制提纯收率 $\geq 97.00\%$ 。

## 一种混合萃取剂提纯十二烷基二元羧酸的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及直链烷基二元羧酸的提纯生产技术领域,具体涉及一种混合萃取剂提纯十二烷基二元羧酸的方法。

### 背景技术

[0002] 十二烷基二元羧酸是开发较早而且产量较大的工业产品,主要用于合成高分子材料、香料、药品等。直链烷基二元羧酸合成的尼龙,有良好机械性能、耐热、耐磨损、耐化学性、及自润滑性,易加工,可以加工制成各种塑料制品、也可以拉丝制成纤维、还可以制成薄膜、涂料和胶粘剂等。广泛用于汽车、电子电气、机械、通讯、军事及航空航天等领域。

[0003] 生物发酵法生产的十二烷基二元羧酸,发酵液中含有菌体蛋白、色素、各种离子等杂质,影响产品的纯度,所以需要纯化十二烷基二元羧酸粗品。

[0004] 现在沿用的单一醋酸纯化技术,以发酵得到的十二烷基二元酸粗品,用醋酸溶解,再通过重结晶精制提纯,经脱色过滤、降温结晶、离心分离,滤饼洗涤、烘干工艺过程制得十二烷基二元羧酸产品,结晶母液经回收溶剂后,再经过蒸馏塔蒸馏净化,回收套用。这种原始工艺,需要大型醋酸蒸馏回收装置,并且产生大量难处理的含有杂质和杂酸的渣料。

[0005] 现在沿用单一醋酸纯化技术的不足:

[0006] 醋酸浓度高、温度高的情况下,腐蚀性很剧烈,设备投资大、破损快,纯化成本高;提纯收率低。

[0007] 母液中溶剂回收采用常规蒸馏方法,母液杂质积累,温度升高,不断变稠、变质,部分物料碳化。除了导致副产品的回收产率降低。

### 发明内容

[0008] 针对现有技术中的缺陷,本发明提供一种混合萃取剂提纯十二烷基二元羧酸的方法。

[0009] 本发明是通过以下技术方案实现的:

[0010] 一种混合萃取剂提纯十二烷基二元羧酸的方法,将C12正构烷烃和冰醋酸按照一定比例调配成混合萃取剂,在适当温度条件下,将一定量的十二烷基二元羧酸粗品溶入该混合萃取剂中,经过纳滤陶瓷膜过滤纯化后,对纯化的过滤液按照一定速度进行降温,析出高纯度的十二烷基二元羧酸纯品晶体,将混合萃取剂和高纯度的十二烷基二元羧酸纯品晶体,经过高压隔膜板框过滤压榨后,对滤饼进行烘干,得到干燥的高纯十二烷基二元羧酸纯品晶体。

[0011] 优选地,所述混合萃取剂,是由C12正构烷烃和冰醋酸按照体积比例(8.5~9.5):1调配成的。

[0012] 本发明选用由C12正构直链烷烃和冰醋酸按照一定比例调配成混合萃取剂,一是实现萃取的纯化作用,在后面结晶过程,又实现结晶纯化,这两种纯化工艺效果,比常规单一的醋酸纯化工艺更好,产品的纯度和品质更高。

[0013] 优选的,使用纳滤陶瓷膜,对溶解有十二烷基二元羧酸粗品的混合萃取剂进行过滤,得到纯化的透过滤液,再对纯化的滤液按照一定速度进行降温,析出高纯度的十二烷基二元羧酸纯品晶体。

[0014] 本发明使用纳滤陶瓷膜,过滤溶解了十二烷基二元羧酸粗品的混合萃取剂,得到纯化的陶瓷膜过滤的滤液,再对纯化的滤液按照一定速度进行降温,析出高纯度的十二烷基二元羧酸纯品晶体。纳滤陶瓷膜比板框过滤精度更高,保证了溶解在混合萃取剂里十二烷基二元羧酸纯度。

[0015] 优选的,使用高压隔膜板框,对析出十二烷基二元羧酸纯品晶体和混合萃取剂进行过滤,用纯水顶洗板框内的滤饼,再使用隔膜压力压榨滤饼,最后对滤饼进行烘干,得到干燥的十二烷基二元羧酸纯品晶体。

[0016] 本发明使用高压隔膜板框,过滤析出十二烷基二元羧酸纯品晶体和混合萃取剂后,再用纯水顶洗滤饼,最后使用隔膜压力压榨滤饼,对滤饼进行烘干,得到干燥的十二烷基二元羧酸纯品晶体,高压隔膜板框压榨作用脱溶剂效果更好,纯水顶洗滤饼,清除滤饼中水溶性杂质,提高了二元羧酸晶体纯度。

[0017] 优选的,高压隔膜板框过滤出来的混合萃取剂中,混合了顶压滤饼的纯水,静置后,混合液分层,C12正构烷烃和部分醋酸在上层、水和部分醋酸、杂质、杂酸在底层水相中;上层的C12正构烷烃和部分醋酸,不含有盐分,杂质,直接回用,继续下一批次的生产。

[0018] 混合萃取剂静置的办法就可以实现溶剂回收再用,避免了醋酸母液回收纯醋酸使用蒸馏的方法,避免了蒸馏母液随着温度升高,浓度增高、母液变稠、变质,甚至碳化;新方法降低了生产成本,节约能源保护环境。

[0019] 进一步优选的,一种混合萃取剂提纯十二烷基二元羧酸的方法,包括以下步骤:

[0020] 第一步,配置混合萃取剂:按照体积比8.5~9.5:1的比例,将C12正构烷烃和冰醋酸,混合成混合萃取剂。

[0021] 第二步,溶解、过滤:在溶解釜中,加入混合萃取剂到反应釜体积的70%~75%,开启搅拌,开启盘管和夹套进行升温至90℃~95℃,按照每1m<sup>3</sup>混合萃取剂中,溶解300~320kg十二烷基二元羧酸粗品,投入适量粗品进行溶解;对纳滤陶瓷膜系统升温到85℃~91℃后,过滤溶解了十二烷基二元羧酸粗品的混合萃取剂溶液。

[0022] 第三步,结晶、隔膜板框过滤、纯水顶洗、压榨:

[0023] 开启结晶釜夹层降温水,调节冷却水流量,将纳滤陶瓷滤溶液温度降至20℃~30℃,逐渐析出高纯度的十二烷基二元羧酸纯品晶体,至结晶完全;使用高压隔膜板框过滤,十二烷基二元羧酸纯品晶体截留在板框内,混合萃取剂滤过滤分离出去,用纯水顶洗板框内的滤饼,再使用隔膜压榨滤饼。

[0024] 第四步,混合萃取剂静置分层,分离出上层混合萃取剂和下层水相以及其中的其他杂质、杂酸:高压隔膜板框过滤出来的混合萃取剂,混合了顶压滤饼的纯水,静置后,混合液分层,C12正构烷烃和部分冰醋酸在上层、下层水相是水和部分醋酸、杂质、杂酸;上层的C12正构烷烃和部分醋酸,不含有盐分,杂质,直接回用,继续下一批次的生产。

[0025] 第五步,干燥、包装:将高压隔膜板框截留后,经过纯水顶洗过的,再经过隔膜压榨的十二烷基二元羧酸纯品晶体,使用锥形真空螺带干燥机烘干,得到合格产品,按照客户需求,进行分规格包装。

[0026] 滤饼烘干,得到精制十二烷基二元羧酸;精制提纯后的十二烷基二元羧酸达到如下技术指标:

[0027] 单酸:wt%  $\geq 99.50\%$

[0028] 总酸:wt%  $\geq 99.80\%$

[0029] 灰分:ppm  $\leq 15$

[0030] 铁:以 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 计ppm  $\leq 1$

[0031] 总氮:以N元素计ppm  $\leq 15$

[0032] 水分:wt%  $\leq 0.1$

[0033] 十二烷基二元羧酸精制提纯收率 $\geq 97.00\%$ 。

[0034] 本发明的有益效果体现在:

[0035] (1)提供了一种混合萃取剂提纯十二烷基二元羧酸的方法。

[0036] (2)采用混合萃取剂,一个作用是实现萃取工艺的纯化作用,在后面结晶过程,又实现结晶工艺的纯化作用,这两种纯化工艺效果,比常规单一的醋酸纯化效果更好,产品的纯度和品质更高。

[0037] (3)使用纳滤陶瓷膜比板框过滤精度更高,保证了溶解在混合萃取剂里十二烷基二元羧酸纯度;有效去除发酵过程中产生的其它二元酸以及其它杂质。

[0038] (4)使用高压隔膜板框压榨作用明显,脱溶剂效果更好,纯水顶洗滤饼,清除滤饼中水溶性杂质,提高了剩下滤饼二元羧酸晶体纯度。

[0039] (5)混合萃取剂静置的办法就可以实现溶剂回收再用,避免了醋酸母液回收使用蒸馏的方法,避免蒸馏母液随着温度升高,浓度增高、母液变稠、变质,甚至碳化,避免收率降低,新方法降低了生产成本,节约能源保护环境。

### 具体实施方式

[0040] 本发明下面将结合实施例作进一步详述:

[0041] 实施例1

[0042] 本发明的一种混合萃取剂提纯十二烷基二元羧酸的方法,包括如下操作步骤:

[0043] 第一步.配置混合萃取剂

[0044] 按照体积比9:1的比例,将9份C12正构烷烃和1份冰醋酸,混合成混合萃取剂。

[0045] 第二步.溶解、过滤

[0046] 在溶解釜中,按照每 $1\text{m}^3$ 混合萃取剂中,溶解300~320kg十二烷基二元羧酸粗品的比例,进行粗品溶解,溶解结束,同时对纳滤膜系统进行升温,使用纳滤陶瓷膜对溶液过滤,具体包括以下步骤:

[0047] S1:一段溶解

[0048] 在 $30\text{m}^3$ 溶解釜中,加入 $22\text{m}^3$ 混合萃取剂,开启搅拌,开启盘管和夹套进行升温至 $95^\circ\text{C}$ ,加入6600kg,十二烷基二元羧酸含量为85%的粗品进行溶解,溶解结束后,保温45分钟。

[0049] S2:二段过滤

[0050] 对纳滤陶瓷膜系统升温到 $88^\circ\text{C}$ ;同时开启 $30\text{m}^3$ 结晶釜的加热夹套阀门,对结晶釜内温度升到 $90^\circ\text{C}$ ;使用纳滤陶瓷膜,过滤溶解有十二烷基二元羧酸粗品的混合萃取剂溶液;收集纳滤陶瓷膜的透过液到结晶釜;透过液淹没过最底一档搅拌后,开启结晶釜搅拌。

[0051] 第三步.结晶、隔膜板框过滤、纯水顶洗、压榨

[0052] S1:降温结晶

[0053] 缓慢开启结晶釜夹层降温水,调节冷却水流量,将纳滤陶瓷滤溶液温度逐渐降至30℃,随着温度降低,不断析出高纯度的十二烷基二元羧酸纯品晶体,至结晶完全;整个降温结晶时间控制在7小时,降温过程先慢后快。

[0054] S2:隔膜板框过滤、纯水顶洗、压榨

[0055] 待结晶釜完成结晶过程,对结晶完全的物料,使用高压隔膜板框过滤,十二烷基二元羧酸纯品晶体截留在板框内;结晶釜内物料全部过滤完成,用5m<sup>3</sup>纯水顶洗板框;最后再使用隔膜压榨滤饼,维持压榨压力1.2MP,压榨30分钟,将顶洗水与过滤出来的混合萃取剂混合一起,收集在沉降分离罐内。

[0056] 第四步.混合萃取剂静置分层,分离出上层混合萃取剂和下层水相和其他杂质、杂酸。

[0057] 缓慢开启沉降分离罐降温夹套,降温到15℃以下,进行沉降分离,沉降时间维持5小时,混合液分层,上层是C12正构烷烃和部分冰醋酸;下层水相和其他杂质、杂酸;从沉降分离罐的底部阀门,排放出水相和其他杂质,杂酸;上层的C12正构烷烃和部分醋酸,不含有盐分和其他杂质,适量调配后直接回用,继续下一批次的生产。

[0058] 第五步.干燥、包装

[0059] S1:将高压隔膜板框截留后,经过纯水顶洗过,再经过隔膜压榨的十二烷基二元羧酸纯品晶体滤饼,使用锥形真空螺带干燥机进行烘干,真空度-0.08MP,温度85℃,烘干时间3小时,得到精制十二烷二元羧酸5466Kg,按照客户需求,进行分规格包装。

[0060] 精制提纯后的十二烷二元羧酸达到如下技术指标:

[0061] 单酸:wt% 99.51%

[0062] 总酸:wt% 99.86%

[0063] 灰分:ppm ≤10

[0064] 铁:以Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>计ppm ≤0.5

[0065] 总氮:以N元素计ppm ≤10

[0066] 水分:wt% 0.1%

[0067] 十二烷二元羧酸精制提纯收率97.29%。

[0068] 实施例2.

[0069] 本发明的一种混合萃取剂提纯十二烷基二元羧酸的方法,包括如下操作步骤:

[0070] 第一步.配置混合萃取剂

[0071] 按照体积比8.5:1的比例,将8.5份C12正构烷烃和1份冰醋酸,混合成混合萃取剂。

[0072] 第二步.溶解、过滤

[0073] 在溶解釜中,按照每1m<sup>3</sup>混合萃取剂中,溶解(300~320)kg十二烷基二元羧酸粗品的比例,进行粗品溶解,溶解结束,同时对纳滤膜系统进行升温,使用纳滤陶瓷膜对溶液过滤。

[0074] S1.一段溶解

[0075] 在10m<sup>3</sup>溶解釜中,加入7 m<sup>3</sup>混合萃取剂,开启搅拌,开启盘管和夹套进行升温至92℃,加入2200kg,十二烷基二元羧酸含量为80%的粗品进行溶解,溶解结束后,保温60分钟。

[0076] S2.二段过滤

[0077] 对纳滤陶瓷膜系统升温到85℃后;开启10m<sup>3</sup>结晶釜的加热夹套阀门,结晶釜内温度升到88℃;开启纳滤陶瓷膜,过滤溶解有十二烷基二元羧酸粗品的混合萃取剂溶液;收集纳滤陶瓷膜的透过液到结晶釜;透过液淹没过底层搅拌档后,开启搅拌。

[0078] 第三步.结晶、隔模板框过滤、纯水顶洗、压榨

[0079] S1.降温结晶

[0080] 缓慢开启结晶釜夹层降温水,调节冷却水流量,将纳滤陶瓷滤溶液温度逐渐降至28℃,随着温度降低,不断析出高纯度的十二烷基二元羧酸纯品晶体,至结晶完全;整个降温结晶时间控制在7小时,降温过程先慢后快。

[0081] S2.隔模板框过滤、纯水顶洗、压榨

[0082] 待结晶釜完成结晶过程后,对结晶完全的物料,使用高压隔模板框过滤,十二烷基二元羧酸纯品晶体截留在板框内;结晶釜内物料全部过滤完成,用2 m<sup>3</sup>纯水顶洗板框;最后再使用隔膜压榨滤饼,维持压榨压力1.0MP,压榨30分钟,将顶洗水与过滤出来的混合萃取剂混合一起,收集在沉降分离罐内。

[0083] 第四步.混合萃取剂静置分层,分离出上层混合萃取剂和下层水相和其他杂质、杂酸

[0084] 缓慢开启沉降分离罐降温夹套,降温到12℃以下,进行沉降分离,沉降时间维持6小时,混合液分层,上层是C12正构烷烃和部分醋酸;下层是水相和其他杂质、杂酸;从沉降分离罐的底部阀门,排放出水相和其他杂质,杂酸;上层的C12正构烷烃和部分醋酸,不含有盐分和其他杂质,适量调配后直接回用,继续下一批次的生产。

[0085] 第五步.干燥、包装

[0086] 将高压隔模板框截留后,经过纯水顶洗过,再经过隔膜压榨的十二烷基二元羧酸纯品晶体滤饼,使用锥形真空螺带干燥机进行烘干,真空度-0.08MP,温度83℃,烘干时间3小时,得到精制十二烷二元羧酸1720Kg,按照客户需求,进行分规格包装。

[0087] 精制提纯后的十二烷二元羧酸达到如下技术指标:

[0088] 单酸:wt% 99.53%

[0089] 总酸:wt% 99.85%

[0090] 灰分:ppm ≤10

[0091] 铁:以Fe2O3计ppm ≤0.5

[0092] 总氮:以N元素计ppm ≤10

[0093] 水分:wt% 0.1%

[0094] 十二烷二元羧酸精制提纯收率97.58%。

[0095] 实施例3.

[0096] 本发明的一种混合萃取剂提纯十二烷基二元羧酸的方法,包括如下操作步骤:

[0097] 第一步.配置混合萃取剂

[0098] 按照体积比9.5:1的比例,将9.5份C12正构烷烃和1份冰醋酸,混合成混合萃取剂。

[0099] 第二步.溶解、过滤

[0100] 在溶解釜中,按照每1m<sup>3</sup>混合萃取剂中,溶解(300~320)kg十二烷基二元羧酸粗品的比例,进行粗品溶解,溶解结束,同时对纳滤膜系统进行升温,使用纳滤陶瓷膜对溶液过

滤。

[0101] S1.一段溶解

[0102] 在20m<sup>3</sup>溶解釜中,加入15m<sup>3</sup>混合萃取剂,开启搅拌,开启盘管和夹套进行升温至90℃,加入4800kg,十二烷基二元羧酸含量为85.1%的粗品进行溶解,溶解结束后,保温60分钟。

[0103] S2.二段过滤

[0104] 对纳滤陶瓷膜系统升温到91℃后;开启20m<sup>3</sup>结晶釜的加热夹套阀门,结晶釜内温度升到87℃;开启纳滤陶瓷膜,过滤溶解了十二烷基二元羧酸粗品的混合萃取剂溶液;收集纳滤陶瓷膜的透过液到结晶釜;透过液淹没过最底档搅拌后,开启搅拌。

[0105] 第三步.结晶、隔模板框过滤、纯水顶洗、压榨

[0106] S1.降温结晶

[0107] 缓慢开启结晶釜夹层降温水,调节冷却水流量,将纳滤陶瓷滤溶液温度逐渐降至29℃,随着温度降低,不断析出高纯度的十二烷基二元羧酸纯品晶体,至结晶完全;整个降温结晶时间控制在6.5小时,降温过程先慢后快。

[0108] S2.隔模板框过滤、纯水顶洗、压榨

[0109] 待结晶釜完成结晶过程后,对结晶完全的物料,使用高压隔模板框过滤,十二烷基二元羧酸纯品晶体截留在板框内;结晶釜内物料全部过滤完成,用3 m<sup>3</sup>纯水顶洗板框;最后再使用隔膜压榨滤饼,维持压榨压力1.1MP,压榨30分钟,将顶洗水与过滤出来的混合萃取剂混合一起,收集在沉降分离罐内。

[0110] 第四步.混合萃取剂静置分层,分离出上层混合萃取剂和下层水相和其他杂质、杂酸。

[0111] 缓慢开启沉降分离罐降温夹套,降温到11℃以下,进行沉降分离,沉降时间维持5.5小时,混合液分层,上层是C12正构烷烃和部分醋酸;下层是水相和其他杂质、杂酸;从沉降分离罐的底部阀门,排放出水相和其他杂质,杂酸;上层的C12正构烷烃和部分醋酸,不含有盐分和其他杂质,适量调配后直接回用,继续下一批次的生产。

[0112] 第五步.干燥、包装

[0113] 将高压隔模板框截留后,经过纯水顶洗过,再经过隔膜压榨的十二烷基二元羧酸纯品晶体滤饼,使用锥形真空螺带干燥机进行烘干,真空度-0.085MP,温度80℃,烘干时间3小时,得到精制十二烷二元羧酸3733Kg,按照客户需求,进行分规格包装。

[0114] 精制提纯后的十二烷二元羧酸达到如下技术指标:

[0115] 单酸:wt% 99.55%

[0116] 总酸:wt% 99.85%

[0117] 灰分:ppm ≤10

[0118] 铁:以Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>计ppm ≤0.5

[0119] 总氮:以N元素计ppm ≤10

[0120] 水分:wt% 0.1%

[0121] 十二烷二元羧酸精制提纯收率97.35%。