

局长
申长雨

申长雨



本局经过本局依照中华人民共和国专利法进行审查，决定授予专利权，颁发本证书并在专利登记簿上予以登记。专利权自授权公告之日起生效。
本专利的专利权期限为二十年，自申请日起算。专利权人应当依照专利法及其实施细则规定缴纳年费。本专利的年费应当在每年 08 月 08 日前缴纳。未按照规定缴纳年费的，专利权自应当缴纳年费期满之日起终止。
专利证书记载专利权登记时的法律状况。专利权的转移、质押、无效、终止、恢复和专利权人的姓名或名称、国籍、地址变更等事项记载在专利登记簿上。

授权公告日：2015 年 04 月 22 日

专利权人：湖州圣涛生物技术有限公司

专利申请日：2012 年 08 月 08 日

专利号：ZL 2012 1 0280127.4

发明人：徐建林、徐涛

发明名称：一种高纯度二十八烷醇、三十烷醇的规模化制备方法

发明专利证书



证书号第 1642154 号



本发明涉及一种高纯度二十八烷醇、三十烷醇的规模化制备方法，属于动植物蜡的综合利用。该方法依次包括以下步骤：按重量份配比氧化钙或氢氧化钙并与水混合，然后在温度为200-250℃与天然蜡反应8-10h，冷却，得固体产物；再用乙醇萃取、温度70-78℃、时间1-2h，获得长链脂肪醇；接着将所得长链脂肪醇在真空度为5-20Pa、温度为175-270℃预分馏10-12h，收集175-270℃的馏份；再进行柱式分子蒸馏，具体条件是：在真空度为0.5-5Pa下收集温度为185-195℃的馏份，然后重复该步骤，获得高纯度二十八烷醇；在真空度为0.5-5Pa下收集温度为200-215℃的馏份，然后重复该步骤，获得高纯度三十烷醇。该方法生产环保，二十八烷醇的纯度达90%以上，三十烷醇的纯度达95%以上。

(57) 摘要

制备方法

一种高纯度二十八烷醇、三十烷醇的规模化

(54) 发明名称

权利要求书1页 说明书5页

(56) 对比文件

- CN 102311307 A, 2012.01.11, 第
- C07C 29/80(2006.01)
- C07C 29/88(2006.01)
- C07C 29/74(2006.01)
- C07C 31/02(2006.01)

(51) Int. Cl.

代理人 赵卫康

审查员 孟超

(74) 专利代理机构 湖州金卫知识产权代理事务所 (普通合伙) 33232

(72) 发明人 徐建林 徐涛

路1111号

地址 313000 浙江省湖州市经济开发区成业

(73) 专利权人 湖州圣涛生物技术有限公司

(22) 申请日 2012.08.08

(21) 申请号 201210280127.4

[0013]-[0023] 段具体实施方式及附图 1.

CN 1439625 A, 2003.09.03, 说明书第2页第

9段至第5页第1段.

CN 1450041 A, 2003.10.22, 具体实施方式.

CN 1084844 A, 1994.04.06, 全文.

CN 101016228 A, 2007.08.15, 全文.

CN 102211976 A, 2011.10.12, 全文.

CN 1321627 A, 2001.11.14, 全文.

CN 101870637 A, 2010.10.27, 全文.

(10) 授权公告号 CN 102795960 B
(45) 授权公告日 2015.04.22

(12) 发明专利



(19) 中华人民共和国国家知识产权局



1. 一种高纯度二十八烷醇、三十烷醇的规模化制备方法,其特征在于:依次包括以下步骤:

1) 钙化:按重量份配比天然蜡 100 份、氧化钙或氢氧化钙 15-20 份、水 20-40 份,将所述配比的氧化钙或氢氧化钙与水混合,然后在温度为 200-250℃与所述天然蜡反应 8-10h,冷却,得固体产物粉碎至 50-100 目;所述天然蜡为蜂蜡、虫白蜡、米糠蜡或甘蔗蜡中的一种或两种以上;

2) 溶剂萃取:将步骤 1) 所得固体产物粉碎,然后加入 92-98% 的乙醇溶液,每重量份的固体产物所需的乙醇溶液为 12-18 重量份,在温度为 70-78℃反应 1-2h,热过滤除去不溶物,再回收滤液中的溶剂获得长链脂肪醇;

3) 预分馏:将步骤 2) 所得长链脂肪醇在真空度为 5-20Pa、温度为 175-270℃分馏 10-12h,收集 175-270℃的馏份;

4) 柱式分子蒸馏:将步骤 3) 所得的馏份进行柱式分子蒸馏,具体条件是:

① 在真空度为 0.5-5Pa 下进行柱式分子蒸馏,收集温度为 185-195℃的馏份,然后重复该步骤,获得高纯度二十八烷醇;

② 在真空度为 0.5-5Pa 下进行柱式分子蒸馏,收集温度为 200-215℃的馏份,然后重复该步骤,获得高纯度三十烷醇;

所述高纯度二十八烷醇的纯度达 90% 以上,所述高纯度三十烷醇的纯度达 95% 以上。

2. 根据权利要求 1 所述的一种高纯度二十八烷醇、三十烷醇的规模化制备方法,其特征在于:所述步骤 1) 中天然蜡、氧化钙或氢氧化钙与水的重量份配比为 100:18:20-40。

3. 根据权利要求 2 所述的一种高纯度二十八烷醇、三十烷醇的规模化制备方法,其特征在于:所述步骤 1) 在温度为 220℃反应 8-10h。

4. 根据权利要求 3 所述的一种高纯度二十八烷醇、三十烷醇的规模化制备方法,其特征在于:所述步骤 2) 的乙醇溶液中的乙醇浓度为 95%。

5. 根据权利要求 4 所述的一种高纯度二十八烷醇、三十烷醇的规模化制备方法,其特征在于:所述步骤 2) 每重量份的固体产物所需的乙醇溶液为 15 重量份。

6. 根据权利要求 4 所述的一种高纯度二十八烷醇、三十烷醇的规模化制备方法,其特征在于:所述步骤 2) 在温度为 75℃反应 1.5h。

7. 根据权利要求 1 所述的一种高纯度二十八烷醇、三十烷醇的规模化制备方法,其特征在于:所述步骤 3) 在真空度为 10-15Pa、温度为 175-270℃分馏 10-12h。

8. 根据权利要求 1 所述的一种高纯度二十八烷醇、三十烷醇的规模化制备方法,其特征在于:所述步骤 4) 的真空度为 1-2Pa。

一种高纯度二十八烷醇、三十烷醇的规模化制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种高纯度二十八烷醇、三十烷醇的规模化制备方法,属于动植物蜡的综合利用。

背景技术

[0002] 二十八烷醇、三十烷醇是具有生物活性的功能性物质,主要存在于动物蜡及天然植物蜡中,且含有C22-C38的同系高碳脂肪酸,含量达45%左右。二十八烷醇的常规提取纯度只能达到15-35%,而这种纯度只能用于抗疲劳和提高人体机能的保健作用,若想达到有效降脂、预防心血管疾病的效果,纯度至少要达到60-90%,因此纯度决定一个药物的生理活性。三十烷醇的常规提取纯度也较低。

[0003] CN1257142C(2006-5-24)公开了一种米糠活性物质二十八烷醇、三十烷醇的制备方法,其实验室制备的二十八烷醇含量为82.12%、三十烷醇含量为82.3%,具体是采用超声波水解,产生的工业污水多,水解率低;水解后采用丙醇提取脂肪醇,提取率低;其后的分子蒸馏方法和条件欠佳,整体方法均待改进。

[0004] CN102311307(2012-1-11)公开了一种以米糠蜡为原料制取二十八烷醇、三十烷醇的方法,其实验室制备的二十八烷醇含量为80.5%、三十烷醇含量为81.9%,具体是水解时也采用超声波作用,产生的工业污水多;萃取步骤重复繁琐;水解反应的温度低,制备产物的纯度有待改进。

[0005] 目前国际国内均未见规模性工业化生产高纯度的二十八烷醇、三十烷醇的报道。

发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种高纯度二十八烷醇、三十烷醇的规模化制备方法,该方法生产环保,二十八烷醇的纯度达90%以上,三十烷醇的纯度达95%以上。

[0007] 本发明的上述技术目的是通过以下技术方案得以实现的:一种高纯度二十八烷醇、三十烷醇的规模化制备方法,其依次包括以下步骤:

[0008] 1) 钙化:按重量份配比天然蜡100份、氢氧化钙或氢氧化钙15-20份、水20-40份,将所述配比的氢氧化钙或氢氧化钙与水混合,然后在温度为200-250℃与所述天然蜡反应8-10h,冷却,得固体产物;

[0009] 2) 溶剂萃取:将步骤1)所得固体产物粉碎,然后加入92-98%的乙醇溶液,每重量份的固体产物所需的乙醇溶液为12-18重量份,在温度为70-78℃反应1-2h,热过滤除去不溶物,再回收滤液中的溶剂获得长链脂肪醇;

[0010] 3) 预分馏:将步骤2)所得长链脂肪醇在真空度为5-20Pa、温度为175-270℃分馏10-12h,收集175-270℃的馏份;

[0011] 4) 柱式分子蒸馏:将步骤3)所得的馏份进行柱式分子蒸馏,具体条件是:

[0012] ①在真空度为0.5-5Pa下进行柱式分子蒸馏,收集温度为185-195℃的馏份,然后重复该步骤,获得高纯度二十八烷醇;

[0013] ②在真空度为 0.5-5Pa 下进行柱式分子蒸馏,收集温度为 200-215°C 的馏份,然后重复该步骤,获得高纯度三十烷醇。

[0014] 步骤 2) 所述乙醇溶液为乙醇水溶液。步骤 4) ①所述重复该步骤是指将在真空度为 0.5-5Pa、温度为 185-195°C 下柱式分子蒸馏获得的馏份继续在真空度为 0.5-5Pa 下进行柱式分子蒸馏,收集温度为 185-195°C 的馏份。步骤 4) ②所述重复该步骤是指将在真空度为 0.5-5Pa、温度为 200-215°C 下柱式分子蒸馏获得的馏份继续在真空度为 0.5-5Pa 下进行柱式分子蒸馏,收集温度为 200-215°C 的馏份。

[0015] 步骤 1) 所述固体产物为脂肪醇与脂肪酸钙的混合物,步骤 2) 热过滤除去不溶物脂肪酸钙,剩下含脂肪醇溶剂的混合液,将脂肪醇溶剂回收获得长链脂肪醇。

[0016] 本发明的钙化物不需水洗,避免了工业污水,降低了生产成本,实际钙化物得率 98% 以上,而现有的超声波水解和皂化水解率一般在 60% 左右;现有方法对长链脂肪醇的精制也需要大量的水洗涤,而本发明的预分馏精制中,可除去脂肪酸钙残渣,同时一定程度上提高了预分馏馏份中二十八烷醇、三十烷醇的含量,为下一步柱式分子蒸馏提供更纯的长链脂肪醇;柱式分子蒸馏分别分两步分馏获得二十八烷醇、三十烷醇,一次分馏含量达 60% 左右,二次分馏将二十八烷醇的纯度提高到 90% 以上,三十烷醇的纯度提高到 95% 以上。

[0017] 本发明生产的高纯度二十八烷醇符合医药、保健品、食品添加剂的使用要求,可成功用于功能性食品、医药、化妆品、饲料等行业,对人体具有有效降脂、减压和预防心血管疾病的效果。

[0018] 本发明生产的高纯度三十烷醇符合医药、保健品、食品添加剂的使用要求,除了对天然植物生长有促进作用,可用于制备肝癌、肺癌和肠癌药物,对体内肿瘤具有明显抗癌作用。

[0019] 作为优选,所述天然蜡为蜂蜡、虫白蜡、米糠蜡或甘蔗蜡中的一种或两种以上。

[0020] 作为优选,所述步骤 1) 中天然蜡、氧化钙或氢氧化钙与水的重量份配比为 100 : 18 : 20-40。

[0021] 作为优选,所述步骤 1) 在温度为 220°C 反应 8-10h。

[0022] 作为优选,所述步骤 2) 中将步骤 1) 所得固体产物粉碎至 50-100 目。

[0023] 作为优选,所述步骤 2) 乙醇溶液的乙醇浓度为 95%。

[0024] 作为优选,所述步骤 2) 每重量份的固体产物所需的乙醇溶液为 15 重量份。

[0025] 作为优选,所述步骤 2) 在温度为 75°C 反应 1.5h。

[0026] 作为优选,所述步骤 3) 在真空度为 10-15Pa、温度为 175-270°C 分馏 10-12h。

[0027] 作为优选,所述步骤 4) 的真空度为 1-2Pa。

具体实施方式

[0028] 实施例一

[0029] 选用精制米糠蜡为原料,指标为:熔点 78.9°C;酸值 8.7;碘价 8.9;皂化值 81.2;水分小于 0.5%;杂质小于 0.5%。

[0030] 1. 钙化:按重量份配比精制米糠蜡 100 份、氧化钙或氢氧化钙 15 份、水 25 份,将配比的氧化钙或氢氧化钙与水混合,然后在温度为 200°C 与精制米糠蜡反应 8-10h,冷却,得固体产物;

[0031] 2. 溶剂萃取: 将所得固体产物粉碎至 80 目, 然后加入 95% 的乙醇溶液, 每重量份的固体产物所需的乙醇水溶液为 12 重量份, 在温度为 70°C 反应 2h, 热过滤除去不溶物, 再回收滤液中的溶剂获得长链脂肪醇;

[0032] 3. 预分馏: 将所得长链脂肪醇在真空度为 5-10Pa、温度为 175-270°C 分馏 10-12h, 收集 175-270°C 的馏份, 所得馏份中二十八烷醇的含量为 28.96%、三十烷醇含量为 35.59%;

[0033] 4. 柱式分子蒸馏: 将预分馏所得的馏份进行柱式分子蒸馏, 具体条件是:

[0034] ①在真空度为 0.5-3Pa 下进行柱式分子蒸馏, 收集温度为 185-195°C 的馏份, 然后重复该步骤, 获得高纯度二十八烷醇, 经 GC 气相色谱检测, 其纯度为 92.62%, 具体成分见表 1;

[0035] ②在真空度为 0.5-3Pa 下进行柱式分子蒸馏, 收集温度为 200-215°C 的馏份, 然后重复该步骤, 获得高纯度三十烷醇, 经 GC 气相色谱检测, 其纯度为 96.12%, 具体成分见表 2。

[0036] 表 1 柱式分子蒸馏二十八烷醇的产品组分表

脂肪醇碳数组成	
22	0.02
24	0.89
26	1.5
27	0.78
28	92.62
29	2.32
30	1.85
GC%	

[0038] 表 2 柱式分子蒸馏三十烷醇的产品组分表

脂肪醇碳数组成	
24	0.03
26	0.15
28	0.7
29	0.95
30	96.12
31	1.5
32	0.51
GC%	

[0040] 实施例二

[0041] 选用的天然蜡原料为精制虫白蜡, 指标为: 熔点 81.2°C; 酸值 2.1; 碘价 6.7; 皂化值 72。

[0042] 1. 钙化: 按重量份配比精制虫白蜡 100 份、氧化钙或氢氧化钙 20 份、水 20 份, 将配比的氧化钙或氢氧化钙与水混合, 然后在温度为 250°C 与精制虫白蜡反应 10h, 冷却, 得固体产物;

[0043] 2. 溶剂萃取: 将所得固体产物粉碎至 50-100 目, 然后加入 98% 的乙醇溶液, 每重量份的固体产物所需的乙醇溶液为 18 重量份, 在温度为 78°C 反应 1h, 热过滤除去不溶物, 再回收滤液中的溶剂获得长链脂肪醇;

[0044] 3. 预分馏:将所得长链脂肪醇在真空度为 15-20Pa、温度为 175-270℃分馏 10-12h,收集 175-270℃的馏份;

[0045] 4. 柱式分子蒸馏:将预分馏所得的馏份进行柱式分子蒸馏,具体条件是:

[0046] ①在真空度为 3-5Pa 下进行柱式分子蒸馏,收集温度为 185-195℃的馏份,然后重复该步骤,获得高纯度二十八烷醇,经 GC 气相色谱检测,其纯度为 93.11%;

[0047] ②在真空度为 3-5Pa 下进行柱式分子蒸馏,收集温度为 200-215℃的馏份,然后重复该步骤,获得高纯度三十烷醇,经 GC 气相色谱检测,其纯度为 95.94%。

[0048] 实施例三

[0049] 选用的天然蜡原料为精制甘蔗蜡,指标为:熔点 80.3℃;酸值 10.7;脂值 67;皂化值 78。

[0050] 1. 钙化:按重量份配比精制甘蔗蜡 100 份、氧化钙或氢氧化钙 18 份、水 40 份,将配比的氧化钙或氢氧化钙与水混合,然后在温度为 220℃与精制甘蔗蜡反应 9h,冷却,得固体产物;

[0051] 2. 溶剂萃取:将所得固体产物粉碎至 50-100 目,然后加入 95% 的乙醇水溶液,每重量份的固体产物所需的乙醇水溶液为 15 重量份,在温度为 75℃反应 1.5h,热过滤除去不溶物,再回收滤液中的溶剂获得长链脂肪醇;

[0052] 3. 预分馏:将所得长链脂肪醇在真空度为 10-15Pa、温度为 175-270℃分馏 10-12h,收集 175-270℃的馏份;

[0053] 4. 柱式分子蒸馏:将预分馏所得的馏份进行柱式分子蒸馏,具体条件是:

[0054] ①在真空度为 1-2Pa 下进行柱式分子蒸馏,收集温度为 185-195℃的馏份,然后重复该步骤,获得高纯度二十八烷醇,经 GC 气相色谱检测,其纯度为 92.25%;

[0055] ②在真空度为 1-2Pa 下进行柱式分子蒸馏,收集温度为 200-215℃的馏份,然后重复该步骤,获得高纯度三十烷醇,经 GC 气相色谱检测,其纯度为 96.58%。

[0056] 实施例四

[0057] 选用的精制米糠蜡同实施例一。高纯度二十八烷醇、三十烷醇的制备方法同实施例三。经 GC 气相色谱检测,二十八烷醇的纯度为 93.18%,三十烷醇的纯度为 97.23%。

[0058] 对比实施例一

[0059] 1、在 1000ml 反应器中加入米糠毛蜡 1200g,氢氧化钙 23g,水 3800ml,用 $P=150 \times f=150\text{KHz}$ 超声波 19,加热至 90-95℃, 0.05MPa,反应 2 小时。

[0060] 2、降温至室温,反应体系中产物结成坚硬的块状物质,将其分割开并与母液分离,将反应母液弃去,并以清水多次洗涤块状生成物,至 PH 值中性。

[0061] 3、将生成物放入烘箱中 105℃干燥至恒重,得混合醇及脂肪酸钙 7223g 粉碎至粉末状。

[0062] 4、将混合醇及脂肪酸钙 7223g 转入另一 1000ml 反应器中,在 $t=95^\circ\text{C}$ 下,以 700ml 乙醇进行循环萃取,萃余物冷却降温后,蒸除溶剂得脂肪酸钙。

[0063] 5、萃取母液合并后多次进行室温结晶、离心分离、脱溶。得到混合醇 990g; 脂肪酸钙 8118g; 残渣 5g; 母液脱溶物 7g; 损失 3g。

[0064] 6、将混合醇 990g 加乙醇 4900ml 升温至 95℃溶解进行二次循环萃取,保温 35℃结晶,离心得结晶物 1265g,二次母液蒸溶至 300ml 保温 35℃结晶有少量物质二十以上醇组

份析出与上次所得二十以上醇组份合并。重复此过程直至不再有固体析出。共得70g二十以上醇组份；剩余母液蒸馏除溶剂得低沸点脂肪醇1021g, 损失4g。

[0065] 7、分子蒸馏

[0066] 一次分子蒸馏25, 分别得到二十八碳及以下高碳醇组份、二十八碳以上高碳醇组份；真空分馏收集210-222℃馏份；再进行二次真空分馏收集214-222℃馏份；

[0067] 二十八碳醇含量为12.5g, 80.5%；三次分子蒸馏收集243-251℃馏份, 三十碳醇含量为14.6g, 81.9%。

[0068] 其中混合醇经GC检测

[0069] 二十八碳醇含量为80.5%；

[0070] 三十碳醇含量为81.9%。

[0071] 对比实施例二

[0072] 精糠蜡的水解, 料碱比1:2, 100W 功率反应50分钟, 其余条件同述。

[0073] 脂肪醇的提取: 时间10小时, 温度80℃, 溶剂比1:12, 其余条件及脂肪醇的精制条件同上述。

[0074] 分子蒸馏技术分离二十八碳醇、三十碳醇。

[0075] 所用混合醇原料中二十八碳醇含量为13.3%, 三十碳醇含量为25.18%。转化为摩

尔百分比分别为16.7%。33.13%。经过分子蒸馏, 再经过一次真空分馏收集210-222℃馏份, 再进行二次真空分馏收集214-220℃馏份, 二十八碳醇含量为82.12%；收集243-251℃馏份, 三十碳醇含量为82.3%。

[0076] 本具体实施例仅是对本发明的解释, 其并不是对本发明的限制, 本领域技术人

员在阅读完本说明书后可以根据需要对本实施例做出没有创造性贡献的修改, 但只要在本发明的权利要求范围内都受到专利法的保护。