



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104370740 B

(45) 授权公告日 2016. 03. 23

(21) 申请号 201410559270. 6

(22) 申请日 2014. 10. 20

(73) 专利权人 上海华谊(集团)公司
地址 200025 上海市卢湾区徐家汇路 560 号

(72) 发明人 黄春红 蒋福四 高振明 蔡清白
张新平 程双 张金忠 邵锋
唐勇 张春雷

(74) 专利代理机构 上海硕力知识产权代理事务
所 31251

代理人 王法男

(56) 对比文件

CN 101921191 A, 2010. 12. 22,
CN 1865203 A, 2006. 11. 22,
CN 101323568 A, 2008. 12. 17,
US 5596127 A, 1997. 01. 21,

审查员 彭英桂

(51) Int. Cl.

C07C 69/14(2006. 01)

C07C 67/04(2006. 01)

C07C 13/40(2006. 01)

C07C 5/29(2006. 01)

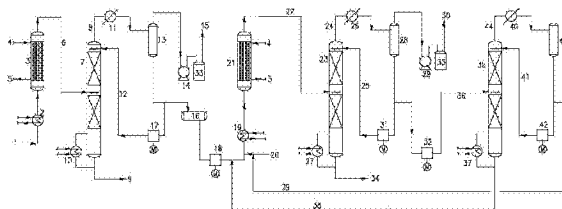
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

乙酸异龙脑酯生产方法

(57) 摘要

本发明涉及一种乙酸异龙脑酯生产方法, 主要解决现有技术中生产难以连续、劳动强度大、产品收率低的问题。本发明通过采用一种乙酸异龙脑酯生产方法, 包括以下步骤:(1) 蒎烯进入蒎烯异构化反应器, 与异构化催化剂接触, 生成包括蒎烯的产品物流;(2) 包括蒎烯的产品物流进入蒎烯塔精馏, 塔顶为精蒎烯, 塔底为双戊烯;(3) 精蒎烯与醋酸进入蒎烯酯化反应器, 与酯化催化剂接触, 生成包括乙酸异龙脑酯的产品物流;(4) 包括乙酸异龙脑酯的产品物流进入精酯塔, 塔顶产品为精蒎烯和醋酸, 塔底产品为乙酸异龙脑酯产品, 精蒎烯和醋酸进入醋酸塔, 塔顶产品为醋酸, 塔底产品为精蒎烯的技术方案较好地解决了上述问题, 可用于乙酸异龙脑酯生产中。



1. 一种乙酸异龙脑酯生产方法,包括以下步骤:

(1) 蒎烯原料经加热后进入蒎烯异构化反应器,与异构化催化剂接触,生成包括蒎烯的产品物流;

(2) 所述包括蒎烯的产品物流进入蒎烯塔精馏,塔顶产品为精蒎烯,塔底产品为双戊烯;

(3) 所述精蒎烯与醋酸原料混合,经加热后进入蒎烯酯化反应器,与酯化催化剂接触,生成包括乙酸异龙脑酯的产品物流;

(4) 所述包括乙酸异龙脑酯的产品物流进入精酯塔,塔顶产品为精蒎烯和醋酸混合液,塔底产品为乙酸异龙脑酯产品,所述精蒎烯和醋酸混合液进入醋酸塔,塔顶产品为醋酸,塔底产品为精蒎烯;

其中,所述蒎烯原料经加热至 85 ~ 165℃后进入蒎烯异构化反应器;精蒎烯与醋酸原料混合,经加热至 45 ~ 110℃后进入蒎烯酯化反应器;所述蒎烯塔操作压力以绝压计为 0.005MPa ~ 0.1MPa,操作温度为 60 ~ 180℃;精酯塔操作压力以绝压计为 0.005MPa ~ 0.1MPa,操作温度为 40 ~ 180℃;醋酸塔操作压力以绝压计为 0.01MPa ~ 0.2MPa,操作温度为 80 ~ 180℃;所述醋酸与精蒎烯进料摩尔比为 4 ~ 0.5:1;所述蒎烯酯化反应器压力为 0 ~ 0.5MPaG,反应温度为 40 ~ 120℃,蒎烯质量空速为 0.1 ~ 2h⁻¹。

2. 根据权利要求 1 所述乙酸异龙脑酯生产方法,其特征在于所述蒎烯异构化反应器、蒎烯酯化反应器的热量均用低温热水移去。

3. 根据权利要求 1 所述乙酸异龙脑酯生产方法,其特征在于所述醋酸塔顶得到的醋酸返回与醋酸原料混合,塔底得到的精蒎烯返回与蒎烯塔顶产品精蒎烯混合。

4. 根据权利要求 1 所述乙酸异龙脑酯生产方法,其特征在于所述异构化反应催化剂为偏钛酸,酯化催化剂为分子筛,蒎烯异构化反应器、蒎烯酯化反应器均为列管式固定床反应器。

5. 根据权利要求 4 所述乙酸异龙脑酯生产方法,其特征在于所述分子筛选自 HZSM-5、HZSM-22、HZSM-35、HMCM-49、HMCM-22、HMCM-56、HMCM-36、HMCM-41、HMCM-48、丝光沸石 MOR、H β 沸石、HY 沸石、SAPO-34 或 SAPO-11 中的至少一种。

6. 根据权利要求 1 所述乙酸异龙脑酯生产方法,其特征在于所述异构化反应器压力为 0 ~ 0.5MPaG,反应温度为 80 ~ 180℃,蒎烯质量空速为 0.1 ~ 2h⁻¹。

乙酸异龙脑酯生产方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种乙酸异龙脑酯生产方法。

背景技术

[0002] 乙酸异龙脑酯是合成樟脑过程的重要中间体,主要是以茨烯和乙酸为原料通过酯化反应得到,其中茨烯是多种天然挥发油的成分,但含量不高,主要由松节油的主要成分 α -蒎烯为原料经过异构反应得到。樟脑是一种萜类化合物,属双环单萜,广泛用于日常生活中,由于天然樟脑匮乏,合成樟脑日益受到重视,其中间体乙酸异龙脑酯的合成也越来越重要。

[0003] 工业上用于 α -蒎烯异构化反应的催化剂有很多种,但以酸性催化剂居多。美国专利 USP2,799,717 采用硫酸为催化剂,催化掺有薄荷二烯的 α -蒎烯异构化反应,最优的原料与硫酸体积比为 100:35,在 35 ~ 65°C 的反应温度下,得到了以 α -松油烯、 γ -松油烯和异松油烯为主产物且不含有二戊烯的混合产物。但采用液体酸为催化剂,存在环境污染且产品后处理复杂的问题。专利 USP5385711 采用多水高岭石催化蒎烯异构化反应,原料和催化剂体积比为 25:1,在反应温度为 155 ~ 165°C 范围内,可以获得 60% 左右的茨烯产率(此时 α -蒎烯的转化率为 90%)。以上方法均存在催化剂回收重复利用过程复杂,劳动强度大,工艺不连续的问题。

[0004] 工业上茨烯和乙酸酯化合成乙酸异龙脑酯的反应多采用硫酸、离子膜、阳离子交换树脂等作催化剂。传统的以硫酸为催化剂的工艺存在设备腐蚀严重、环境污染大、后处理麻烦等缺点,目前已基本淘汰。以磺酸型离子膜为催化剂的间歇式反应工艺,存在劳动强度大、环境差、单程收率低等缺点,因此需要开发采用新型催化剂的连续化工艺来代替。中国专利 CN101372453A 描述了以酸性阳离子交换树脂为催化剂合成乙酸异龙脑酯的方法,采用固定床连续反应工艺,在反应温度 40°C、空速 1.2h⁻¹、乙酸和茨烯质量比为 1.5 的条件下,乙酸异龙脑酯单程收率 88.6%。该方法虽然获得了较高的单程收率,但离子交换树脂催化剂寿命短,且失活后不能再生,增加了生产成本,并产生大量的有机废物需要处理,增加了环保负担。中国专利 CN1014056B 描述了以天然丝光沸石为催化剂合成乙酸异龙脑酯的方法,采用固定床逆流式连续反应工艺,在反应温度 65°C、空速 0.04h⁻¹、乙酸和茨烯摩尔比为 1 的条件下,产物中乙酸异龙脑酯的含量大于 75%,经分馏后乙酸异龙脑酯的纯度大于 90%,催化剂失活后可以再生。该方法虽然催化剂可以再生,保证了催化剂的长期使用,但产物收率低,副产物难以分离,导致产品纯度低,该方法反应空速过低,导致装置处理能力小,增加投资和能耗,而且天然丝光沸石的结构、组成受产地影响较大,其性能的不稳定和波动会导致生产难以稳定运行。

[0005] 本发明有针对性的解决了该问题。

发明内容

[0006] 本发明所要解决的技术问题是现有技术中生产难以连续、劳动强度大、产品收率

低的问题,提供一种新的乙酸异龙脑酯生产方法。该方法用于乙酸异龙脑酯生产中,具有生产连续、劳动强度小、产品收率高的优点。

[0007] 为解决上述问题,本发明采用的技术方案如下:一种乙酸异龙脑酯生产方法,包括以下步骤:(1) 蒎烯原料经加热后进入蒎烯异构化反应器,与异构化催化剂接触,生成包括茨烯的产品物流;(2) 所述包括茨烯的产品物流进入茨烯塔精馏,塔顶产品为精茨烯,塔底产品为双戊烯;(3) 所述精茨烯与醋酸原料混合,经加热后进入茨烯酯化反应器,与酯化催化剂接触,生成包括乙酸异龙脑酯的产品物流;(4) 所述包括乙酸异龙脑酯的产品物流进入精酯塔,塔顶产品为精茨烯和醋酸混合液,塔底产品为乙酸异龙脑酯产品,所述精茨烯和醋酸混合液进入醋酸塔,塔顶产品为醋酸,塔底产品为精茨烯。

[0008] 上述技术方案中,优选地,所述蒎烯异构化反应器、茨烯酯化反应器的热量均用低温热水移去。

[0009] 上述技术方案中,优选地,所述醋酸塔顶得到的醋酸返回与醋酸原料混合,塔底得到的精茨烯返回与茨烯塔顶产品精茨烯混合。

[0010] 上述技术方案中,优选地,所述异构化反应催化剂为偏钛酸,酯化催化剂为分子筛,蒎烯异构化反应器、茨烯酯化反应器均为列管式固定床反应器。

[0011] 上述技术方案中,更优选地,所述分子筛选自 HZSM-5、HZSM-22、HZSM-35、HMCM-49、HMCM-22、HMCM-56、HMCM-36、HMCM-41、HMCM-48、丝光沸石 MOR、H β 沸石、HY 沸石、SAPO-34 或 SAPO-11 中的至少一种。

[0012] 上述技术方案中,优选地,所述异构化反应器压力为 0 ~ 0.5MPaG,反应温度为 80 ~ 180 $^{\circ}$ C,蒎烯质量空速为 0.1 ~ 2h $^{-1}$ 。

[0013] 上述技术方案中,优选地,所述茨烯塔操作压力以绝压计为 0.005MPa ~ 0.1MPa,操作温度为 60 ~ 180 $^{\circ}$ C;精酯塔操作压力以绝压计为 0.005MPa ~ 0.1MPa,操作温度为 40 ~ 180 $^{\circ}$ C;醋酸塔操作压力以绝压计为 0.01MPa ~ 0.2MPa,操作温度为 80 ~ 180 $^{\circ}$ C。

[0014] 上述技术方案中,优选地,所述醋酸与精茨烯进料摩尔比为 4 ~ 0.5:1。

[0015] 上述技术方案中,优选地,所述茨烯酯化反应器压力为 0 ~ 0.5MPaG,反应温度为 40 ~ 120 $^{\circ}$ C,蒎烯质量空速为 0.1 ~ 2h $^{-1}$ 。

[0016] 上述技术方案中,优选地,所述蒎烯原料经加热至 85 ~ 165 $^{\circ}$ C后进入蒎烯异构化反应器;精茨烯与醋酸原料混合,经加热至 45 ~ 110 $^{\circ}$ C后进入茨烯酯化反应器。

[0017] 本发明异构反应采用偏钛酸为催化剂,酯化反应采用分子筛为催化剂,反应条件温和,催化剂活性高、选择性好、环境友好,蒎烯异构化反应蒎烯转化率不小于 98%,茨烯选择性不小于 75%,茨烯酯化反应茨烯转化率不小于 70%,乙酸异龙脑酯选择性不小于 96%,催化剂活性高,产品收率高,使用寿命长,工艺连续,取得了较好的技术效果。

附图说明

[0018] 图 1 为本发明所述方法的流程示意图。

[0019] 1 为蒎烯原料;2 为蒎烯加热器;3 为蒎烯异构化反应器;4 为低温热水入口;5 为低温热水出口;6 为蒎烯异构化反应器出口管线;7 为茨烯塔;8 为茨烯塔顶出口管线;9 为茨烯塔塔釜出口管线;10 为茨烯塔底再沸器;11 为茨烯塔顶冷却器;12 为茨烯塔顶回流;13 为茨烯塔顶回流罐;14、29 为真空泵;15、30 为不凝气;16 为精茨烯缓冲罐;17 为茨烯塔

顶回流泵 ;18 为精苾烯泵 ;19 为酯化原料加热器 ;20 为醋酸原料 ;21 为苾烯酯化反应器 ;22 为苾烯酯化反应器顶部出口管线 ;23 为精酯塔 ;24 为精酯塔顶出口管线 ;25 为精酯塔顶回流 ;26 为精酯塔顶冷却器 ;27 为精酯塔底再沸器 ;28 为精酯塔顶回流罐 ;31 为精酯塔顶回流泵 ;32 为精苾烯醋酸混合液泵 ;33 为抽真空缓冲罐 ;34 为乙酸异龙脑酯产品出口管线 ;35 为醋酸塔 ;36 为醋酸塔进料管线 ;37 为醋酸塔底再沸器 ;38 为醋酸塔底物料循环回精苾烯泵出口管线 ;39 为循环醋酸至精苾烯泵出口管线 ;40 为醋酸塔顶冷却器 ;41 为醋酸塔顶回流 ;42 为醋酸塔顶回流泵 ;43 为醋酸塔顶回流罐 ;44 为醋酸塔顶出口管线。

[0020] 下面通过实施例对本发明作进一步的阐述,但不仅限于本实施例。

具体实施方式

[0021] 【实施例 1】

[0022] 在如图 1 所示的流程中,苾烯原料为 α -苾烯质量分率为 82.7% 的精制松节油,经加热至 120℃ 后自底部进入异构化反应器,在异构化反应器内反应,苾烯质量空速为 0.5h^{-1} ,反应器入口温度为 120℃,反应压力为常压。异构化反应器出口温度为 130℃,得到的反应产物分布如表 1 所示。

[0023] 表 1

[0024]

组分	质量分数, %
α -苾烯	0.90
β -苾烯	0.06
苾烯	88.4
双戊烯	9.7
萘烯	1.0

[0025] 异构化反应器出口反应产物进入苾烯塔,苾烯塔顶压力以绝压计为 0.008MPa,采用真空泵抽真空的方式达到上述压力,苾烯塔釜温度为 139℃,塔顶采用全凝器,塔顶馏出物为质量分率 98.9% 的精苾烯,与醋酸塔精馏而来的精苾烯混合,塔顶不凝气由真空泵抽出,苾烯塔釜液为双戊烯,冷却至 40℃ 后送去储罐。

[0026] 原料醋酸与醋酸塔精馏而来的醋酸混合,混合醋酸与精苾烯以摩尔比 2:1 混合,经加热至 70℃ 后自底部进入酯化反应器,在酯化反应器内反应,醋酸与精苾烯混合进料中苾烯质量空速为 0.5h^{-1} ,反应器入口温度为 70℃,反应压力为常压。酯化反应器出口温度为 85℃,催化剂采用 HZSM-22 分子筛,得到的反应产物分布如表 2 所示。

[0027] 表 2

[0028]

组分	质量分数, %

水	0.09
醋酸	30.1
α -蒎烯	0.6
β -蒎烯	0.03
蒎烯	15.9
双戊烯	0.01
萜烯	0.00
乙酸异龙脑酯	51.2
乙酸冰片酯	1.1

[0029]

乙酸小茴香酯	1.1
--------	-----

[0030] 酯化反应器出口产物进入精酯塔,精酯塔顶压力以绝压计为 0.007MPa,塔釜温度为 176℃,塔顶采用全凝器,塔顶馏出物为醋酸与精蒎烯混合液,塔顶不凝气由真空泵抽出,塔釜液为合格乙酸异龙脑酯,冷却至 70℃后送去储罐;醋酸与精蒎烯混合液进醋酸塔,醋酸塔顶压力为常压,塔釜温度为 169℃,塔顶采用全凝器,塔顶馏出物为醋酸,返回与醋酸原料混合,塔釜为精蒎烯,返回与蒎烯塔顶产品精蒎烯混合。

[0031] 异构化反应蒎烯转化率为 98.2%,蒎烯选择性为 75.1%,蒎烯酯化反应蒎烯转化率为 70.1%,乙酸异龙脑酯选择性为 96.2%。

[0032] 【实施例 2】

[0033] 按照实施例 1 所述的条件和步骤,所述蒎烯异构化反应器中反应温度为 135℃,异构化反应蒎烯转化率为 98.3%,蒎烯选择性为 73.8%,蒎烯酯化反应蒎烯转化率为 70.9%,乙酸异龙脑酯选择性为 96.8%。

[0034] 【实施例 3】

[0035] 按照实施例 1 所述的条件和步骤,所述蒎烯异构化反应器中蒎烯质量空速为 0.75h⁻¹,异构化反应蒎烯转化率为 96.8%,蒎烯选择性为 76.1%,蒎烯酯化反应蒎烯转化率为 70.9%,乙酸异龙脑酯选择性为 96.8%。

[0036] 【实施例 4】

[0037] 按照实施例 1 所述的条件和步骤,所述蒎烯酯化反应器中反应温度为 100℃,异构化反应蒎烯转化率为 98.2%,蒎烯选择性为 75.6%,蒎烯酯化反应蒎烯转化率为 72.6%,乙酸异龙脑酯选择性为 94.5%。

[0038] 【实施例 5】

[0039] 按照实施例 1 所述的条件和步骤,所述蒎烯酯化反应器中蒎烯质量空速为 0.75h⁻¹,异构化反应蒎烯转化率为 98.2%,蒎烯选择性为 75.6%,蒎烯酯化反应蒎烯转化

率为 67.4%，乙酸异龙脑酯选择性为 97.3%。

[0040] 【实施例 6】

[0041] 按照实施例 1 所述的条件和步骤,所述酯化反应进料茨烯与醋酸摩尔比为 3,异构化反应蒎烯转化率为 98.2%,茨烯选择性为 75.6%,茨烯酯化反应茨烯转化率为 67.7%,乙酸异龙脑酯选择性为 97.1%。

[0042] 【实施例 7】

[0043] 按照实施例 1 所述的条件和步骤,异构化反应器压力为 0.2MPaG,茨烯酯化反应器压力为 0.1MPaG,异构化反应蒎烯转化率为 98.1%,茨烯选择性为 75.3%,茨烯酯化反应茨烯转化率为 70.3%,乙酸异龙脑酯选择性为 96%。

[0044] 【实施例 8】

[0045] 按照实施例 1 所述的条件和步骤,异构化反应器压力为 0.1MPaG,茨烯酯化反应器压力为 0.2MPaG,异构化反应蒎烯转化率为 98.5%,茨烯选择性为 74.8%,茨烯酯化反应茨烯转化率为 69.7%,乙酸异龙脑酯选择性为 96.4%。

[0046] 【实施例 9】

[0047] 按照实施例 1 所述的条件和步骤,异构化反应器压力为 0.3MPaG,茨烯酯化反应器压力为 0.3MPaG,异构化反应蒎烯转化率为 97.7%,茨烯选择性为 75.7%,茨烯酯化反应茨烯转化率为 69.5%,乙酸异龙脑酯选择性为 96.6%。

[0048] 【实施例 10】

[0049] 按照实施例 1 所述的条件和步骤,蒎烯异构化反应器中反应温度为 115℃,茨烯酯化反应器反应温度为 65℃,异构化反应蒎烯转化率为 95.8%,茨烯选择性为 77.2%,茨烯酯化反应茨烯转化率为 67.4%,乙酸异龙脑酯选择性为 97.2%。

[0050] 【实施例 11】

[0051] 按照实施例 1 所述的条件和步骤,蒎烯异构化反应器中反应温度为 120℃,茨烯酯化反应器反应温度为 75℃,酯化催化剂采用 SAPO-34 分子筛。异构化反应蒎烯转化率为 98.2%,茨烯选择性为 75.3%,茨烯酯化反应茨烯转化率为 72.3%,乙酸异龙脑酯选择性为 95.4%。

