

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07C 67/08 (2006.01)

C07C 69/145 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610148174.8

[43] 公开日 2008年7月2日

[11] 公开号 CN 101209965A

[22] 申请日 2006.12.28

[21] 申请号 200610148174.8

[71] 申请人 中国石化上海石油化工股份有限公司

地址 200540 上海市金山区金一路48号

[72] 发明人 安源 郭世卓 朱岳中 吴卓

[74] 专利代理机构 上海东方易知识产权事务所

代理人 沈原

权利要求书1页 说明书5页

[54] 发明名称

由脱氢芳樟醇制备乙酸脱氢芳樟酯的方法

[57] 摘要

一种由脱氢芳樟醇制备乙酸脱氢芳樟酯的方法，该方法包括将脱氢芳樟醇与乙酸酐在催化剂的存在下进行酯化反应得到乙酸脱氢芳樟酯。脱氢芳樟醇与乙酸酐的原料投料摩尔比为1:(1~5)，反应温度为25~70℃，反应压力为常压，反应时间为20~150min。催化剂为磺基水杨酸，其用量为原料投料总量的0.05~5wt%。与现有技术相比，本发明的优点在于采用的酯化催化剂反应活性高，表现在反应条件温和及反应时间较短，而原料的转化率和产物的选择性等也非常理想，且催化剂从产物中去除亦极为方便。

1、一种由脱氢芳樟醇制备乙酸脱氢芳樟酯的方法，该方法包括将脱氢芳樟醇与乙酸酐在催化剂的存在下进行酯化反应得到乙酸脱氢芳樟酯，脱氢芳樟醇与乙酸酐的原料投料摩尔比为1：(1~5)，反应温度为25~70℃，反应压力为常压，反应时间为20~150 min，催化剂为磺基水杨酸，其用量为原料投料总量的0.05~5 wt %。

2、根据权利要求1所述的制备乙酸脱氢芳樟酯的方法，其特征在于所述的脱氢芳樟醇与乙酸酐的原料投料摩尔比为1：(1.2~3)。

3、根据权利要求1所述的制备乙酸脱氢芳樟酯的方法，其特征在于所述的反应温度为35~60℃。

4、根据权利要求1所述的制备乙酸脱氢芳樟酯的方法，其特征在于所述的反应时间为30~120 min。

5、根据权利要求1所述的制备乙酸脱氢芳樟酯的方法，其特征在于所述的催化剂用量为原料投料总量的0.1~1.0 wt %。

6、根据权利要求1所述的制备乙酸脱氢芳樟酯的方法，其特征在于酯化反应得到的产物进行水洗，至油相物料呈中性，得到乙酸脱氢芳樟酯产品。

由脱氢芳樟醇制备乙酸脱氢芳樟酯的方法

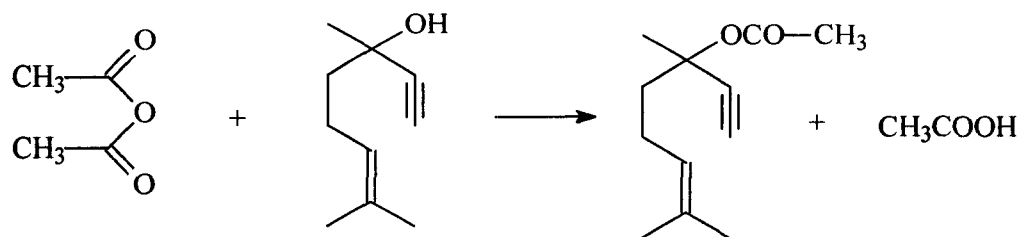
技术领域

本发明涉及一种含酸芳樟酯的制备方法，特别涉及脱氢芳樟醇在酸性催化剂的存在下进行酯化反应生成乙酸脱氢芳樟酯的制备方法。

背景技术

乙酸脱氢芳樟酯是一种制备香料的重要精细化工中间体，可用于生产柠檬醛、紫罗兰酮等精细化工产品。乙酸脱氢芳樟酯通过加氢反应还可得到乙酸芳樟酯，乙酸芳樟酯是薰衣草油的主要成分之一，香味高雅，近似香柠檬油及薰衣草油，是配制高档香水以及多种高级香料或香精的重要原料。现有技术中乙酸芳樟酯多采用芳樟醇与乙酸酐经酯化反应制得，因为芳樟醇可以由石油裂解制乙烯副产的碳五馏分的分离产品异戊二烯来制得，原料来源丰富且价格较为低廉，如中国专利 ZL03129192.9 和 ZL03129214.3 介绍了两种分别使用不同的催化剂将芳樟醇与乙酸酐通过酯化反应制备乙酸芳樟酯的方法。但由于芳樟醇与乙酸酐的酯化反应是一种反方向反应速度常数相对较高的可逆反应，同时反应伴有乙酸橙花酯、乙酸香叶酯等多种副产物生成。一般较难获得较高的反应转化率，当转化率高于 90% 时，选择性将明显下降，一般只能达到 60% 左右。

实际上，由异戊二烯制备芳樟醇是先制得脱氢芳樟醇，然后经加氢得到芳樟醇。而脱氢芳樟醇与合适的酰化剂也可进行酯化反应，如与乙酸酐反应得到乙酸脱氢芳樟酯，反应式为：



乙酸脱氢芳樟酯再经加氢同样可得到乙酸芳樟酯。

根据以往的经验，脱氢芳樟醇与乙酸酐的酯化反应虽然也属于一种可逆反应，酯化过程中也可能发生异构、环化等副反应生成环状吡喃和环状酯等副产物。但该酯化反应反方向的反应速度常数相对较低，因此，将脱氢芳樟醇先与乙酸酐进行酯化反应然后再经加氢获得乙酸芳樟酯应该是一种更为理想的工艺路线。再则乙酸脱氢芳樟酯本身又是一种重要的精细化工中间体，可作为多种精细化工产品的生产原料，由脱氢芳樟醇酯化制乙酸脱氢芳樟酯具有较强的工业实用性。早年确曾有人提出以脱氢芳樟醇为原料，先酯化生成乙酸脱氢芳樟酯，然后经加氢得到乙酸芳樟酯的方法，酯化过程采用磷酸为催化剂，如美国专利 US 2,797,235 所介绍的。但酯化过程使用的催化剂活性很低，反应时间长达十几小时，且催化剂从产品中分离的过程也较为复杂，缺乏工业化应用价值。

发明内容

本发明提供了一种由脱氢芳樟醇制备乙酸脱氢芳樟酯的方法，它使用了一种理想的酯化催化剂，不仅活性较高，且转化率和选择性都非常理想，有效地解决了现有技术存在的技术问题。

以下是本发明详细的技术方案：

一种由脱氢芳樟醇制备乙酸脱氢芳樟酯的方法，该方法包括将脱氢芳樟醇与乙酸酐在催化剂的存在下进行酯化反应得到乙酸脱氢芳樟酯。脱氢芳樟醇与乙酸酐的原料投料摩尔比为 1：(1~5)，反应温度为 25~70℃，反应压力为常压，反应时间为 20~150 min，催化剂为磺基水杨酸，其用量为原料投料总量的 0.05~5 wt %。

上述脱氢芳樟醇与乙酸酐的原料投料摩尔比为最好 1：(1.2~3)；反应温度最好为 35~60℃；反应时间最好为 30~120min；催化剂用量最好为原料投料总量的 0.1~1.0 wt %。

将酯化反应得到的产物进行水洗，至油相物料呈中性，即得到乙酸脱氢芳樟酯产品。

本发明的关键在于酯化催化剂的选择，发明人经大量的实验对多种酯化催化剂进行筛选，发现磺基水杨酸用于该酯化反应具有非常理想的催化性能，活性较高、反应条件温和，反应在常压下和 25 ~ 70℃ 的温度下都能很好地进行，通常可采用常温常压的反应条件，非常有利于工业化应用。一般反应经 20min 以上便能获得理想的转化率，进行 90 min 时反应已非常完全。该催化剂的另一特点是产物的选择性很高，脱氢芳樟醇转化为其它化合物的副反应基本不存在。反应产物经水洗至中性即可完成产物的精制，因为通常此类酯化反应为了更有利于反应的进行，乙酸酐是过量投料的，而过量的乙酸酐、未反应的原料脱氢芳樟醇和酯化反应副产的乙酸等一般都采用水洗、静止分层分离过程加以去除，而磺基水杨酸能很好地溶于水相，在去除过量乙酸酐和副产物乙酸的过程同时可将催化剂除去。故反应产物中催化剂的去除并不需要额外的工艺过程，加之脱氢芳樟醇的转化很完全，且无除乙酸以外的副产物生成，故产品精制非常简便。

与现有技术相比，本发明的优点在于采用的酯化催化剂反应活性高，表现在反应条件温和及反应时间较短，而原料的转化率和产物的选择性等也非常理想，且催化剂从产物中去除亦极为方便。

下面将通过具体的实施方案对本发明作进一步的描述，在实施例中转化率和选择性的定义为：

$$\text{转化率} = \frac{\text{原料脱氢芳樟醇的摩尔数} - \text{产物中脱氢芳樟醇的摩尔数}}{\text{原料脱氢芳樟醇的摩尔数}} \times 100\%$$

$$\text{选择性} = \frac{\text{产物中乙酸脱氢芳樟酯的摩尔数}}{\text{原料脱氢芳樟醇的摩尔数} - \text{产物脱氢中芳樟醇的摩尔数}} \times 100\%$$

具体实施方式

【实施例 1~11】

将一帶有搅拌裝置的 500ml 的三口烧瓶置于水浴中，加入 152g 脱氢芳樟醇，氮气吹扫 20min，施以搅拌升温至反应温度，按所需的投料摩尔比投入乙酸酐，并加入所需量的催化剂磺基水杨酸开始反应，维持所需的反应时间结束反应。产物冷却，水洗、静止分层分离油水相，直至油相物料呈中性，取油相物料得乙酸脱氢芳樟酯产品。

各实施例具体的反应条件见表 1，反应结果见表 2。

表 1.

	反应温度 (°C)	反应时间 (min)	催化剂用量 (wt %)	原料投料摩尔比
实施例 1	25	120	0.05	1 : 5.0
实施例 2	35	90	0.2	1 : 1.2
实施例 3	50	30	5.0	1 : 1.2
实施例 4	70	20	0.2	1 : 1.2
实施例 5	35	150	0.1	1 : 1.2
实施例 6	60	90	0.2	1 : 1.2
实施例 7	35	60	1.0	1 : 1.0
实施例 8	50	75	0.2	1 : 1.2
实施例 9	40	60	0.2	1 : 1.2
实施例 10	30	80	0.2	1 : 2.0
实施例 11	35	60	0.2	1 : 3.0

注：1) 催化剂用量为原料投料总量的重量百分比；

2) 原料投料摩尔比为脱氢芳樟醇/乙酸酐。

表 2.

	转化率 (%)	选择性 (%)	收 率 (%)
实施例 1	89.2	100	89.2
实施例 2	99.8	100	99.8
实施例 3	96.8	95.8	92.7
实施例 4	91.8	89.4	82.1
实施例 5	89.7	100	89.7
实施例 6	100	100	100
实施例 7	100	97.9	97.9
实施例 8	100	100	100
实施例 9	99.8	100	99.8
实施例 10	95.2	100	95.2
实施例 11	99.3	100	99.3