



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107892640 B

(45) 授权公告日 2020.10.27

(21) 申请号 201710398997.4

C07C 13/40 (2006.01)

(22) 申请日 2017.05.31

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 104370740 A, 2015.02.25

申请公布号 CN 107892640 A

CN 103285613 A, 2013.09.11

(43) 申请公布日 2018.04.10

GB 190716532 A, 1907.12.31

CN 102126904 A, 2011.07.20

(73) 专利权人 怀集县长林化工有限责任公司

审查员 魏真

地址 526499 广东省肇庆市怀集县怀城镇

工业大道龙湾

(72) 发明人 朱庆兵

(74) 专利代理机构 北京世誉鑫诚专利代理有限

公司 11368

代理人 孙国栋

(51) Int. Cl.

C07C 5/27 (2006.01)

C07C 7/04 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种 α -蒎烯异构制备蒎烯的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种 α -蒎烯异构制备蒎烯的制备方法,包括以下操作步骤:步骤一:将含 α -蒎烯的反应原料置于反应蒸馏塔中,所述蒸馏塔中投入有催化剂,对反应蒸馏塔的塔釜进行加热, α -蒎烯在催化剂的作用下催化异构形成蒎烯,在所述 α -蒎烯形成的液面顶部设置有合成分子筛催化剂,反应后得到蒎烯母液;步骤二:将得到的蒎烯母液投入第一蒸馏塔,在第一蒸馏塔的塔顶将蒎烯母液中的三环烯蒸馏分离;步骤三:将经过步骤二处理后的蒎烯母液投入第二蒸馏塔,在第二蒸馏塔的塔顶将蒎烯蒸馏分离,得到高纯度的蒎烯。该 α -蒎烯异构制备蒎烯的制备方法旨在解决现有的蒎烯制备方法中存在最终产品中蒎烯含量较低以及反应速率慢的问题。

1. 一种 α -蒎烯异构制备蒎烯的制备方法,其特征在于,包括以下操作步骤:

步骤一:将含 α -蒎烯的反应原料置于反应蒸馏塔中,所述蒸馏塔中投入有催化剂,所述催化剂浸没在所述 α -蒎烯形成的液面之下,对反应蒸馏塔的塔釜进行加热, α -蒎烯在催化剂的作用下催化异构形成蒎烯,且部分 α -蒎烯蒸发上升,在所述反应蒸馏塔的顶部设置有冷却装置,将蒸发的 α -蒎烯冷凝回流,在所述 α -蒎烯形成的液面和所述冷却装置之间设置有合成分子筛催化剂,反应持续时间为0.5-2h,得到蒎烯母液;

步骤二:将得到的蒎烯母液投入第一蒸馏塔,在第一蒸馏塔的塔顶将蒎烯母液中的三环烯蒸馏分离;

步骤三:将经过步骤二处理后的蒎烯母液投入第二蒸馏塔,在第二蒸馏塔的塔顶将蒎烯蒸馏分离,得到高纯度的蒎烯。

2. 根据权利要求1所述的一种 α -蒎烯异构制备蒎烯的制备方法,其特征在于,所述催化剂为丝光沸石、偏钛酸钠钛触媒、氯化铝中的一种或多种。

3. 根据权利要求1所述的一种 α -蒎烯异构制备蒎烯的制备方法,其特征在于,所述合成分子筛催化剂为HZSM-5、HZSM-22、ZSM-35、HMCM-49、MCM-22、MCM-56、MCM-36、MCM-41、MCM-48、丝光沸石、HB沸石、HY沸石、SAPO-34或SAPO-11中的一种或多种。

4. 根据权利要求1所述的一种 α -蒎烯异构制备蒎烯的制备方法,其特征在于,所述步骤一中,对所述 α -蒎烯的加热温度为120°C-160°C。

5. 根据权利要求4所述的一种 α -蒎烯异构制备蒎烯的制备方法,其特征在于,所述步骤一中,所述反应蒸馏塔中的气压为常压。

6. 根据权利要求1所述的一种 α -蒎烯异构制备蒎烯的制备方法,其特征在于,所述步骤一中,在 α -蒎烯的反应过程中持续进行搅拌,搅拌速度为140-200转/分钟。

一种 α -蒎烯异构制备莰烯的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及莰烯制备工艺技术领域,具体涉及一种 α -蒎烯异构制备莰烯的制备方法。

背景技术

[0002] 莰烯通过蒎烯异构合成,目前国内外通过蒎烯异构合成生产一般是普通级别的莰烯产品,含莰量 $\geq 96\%$ (含莰量=三环烯+莰烯),莰烯含量在 80% - 83% 左右,其原因主要是由于现有莰烯蒸馏主要采用一次蒸馏的形式,在莰烯的蒸馏过程中容易混入三环烯或其他类似物。随着社会市场的发展,莰烯产品已经不只是以前的生产合成樟脑的中间体,特别是在香料,医药,食品等领域,需求高品质的莰烯产品,要求莰烯含量 98% 以上,现在生产工艺很难批量生产莰烯含量 $\geq 98\%$ 以上的产品。

[0003] 另一方面,蒎烯与催化剂反应的充分程度也是影响最终产品中莰烯含量的重要因素,现有的莰烯制备方法大多是直接将蒎烯和催化剂直接混合加热,其反应速率较。

发明内容

[0004] 针对现有的莰烯制备方法中存在最终产品中莰烯含量较低以及反应速率慢的问题,本发明公开了一种 α -蒎烯异构制备莰烯的制备方法,该制备方法不仅能够得到高浓度的莰烯,同时还有效提高了 α -蒎烯异构的速度,提高了生产效率。

[0005] 一种 α -蒎烯异构制备莰烯的制备方法,包括以下操作步骤:

[0006] 步骤一:将含 α -蒎烯的反应原料置于反应蒸馏塔中,所述蒸馏塔中投入有催化剂,所述催化剂浸没在所述 α -蒎烯形成的液面之下,对反应蒸馏塔的塔釜进行加热, α -蒎烯在催化剂的作用下催化异构形成莰烯,且部分 α -蒎烯蒸发上升,在所述反应蒸馏塔的顶部设置有冷却装置,将蒸发的 α -蒎烯冷凝回流,在所述 α -蒎烯形成的液面和所述冷却装置之间设置有合成分子筛催化剂,反应持续时间为 0.5 - 2 h,得到莰烯母液;

[0007] 步骤二:将得到的莰烯母液投入第一蒸馏塔,在第一蒸馏塔的塔顶将莰烯母液中的三环烯蒸馏分离;

[0008] 步骤三:将经过步骤二处理后的莰烯母液投入第二蒸馏塔,在第二蒸馏塔的塔顶将莰烯蒸馏分离,得到高纯度的莰烯。

[0009] 进一步的,所述催化剂为丝光沸石、偏钛酸钠钛触媒、氯化铝中的一种或多种。

[0010] 进一步的,所述合成分子筛催化剂为HZSM-5、HZSM-22、ZSM-35、HMCM-49、MCM-22、MCM-56、MCM-36、MCM-41、MCM-48、丝光沸石、HB沸石、HY沸石、SAPO-34或SAPO-11中的一种或多种。

[0011] 进一步的,所述步骤一中,对所述 α -蒎烯的加热温度为 120°C - 160°C 。

[0012] 进一步的,所述步骤一中,所述反应蒸馏塔中的气压为常压。

[0013] 进一步的,所述步骤一中,在 α -蒎烯的反应过程中持续进行搅拌,搅拌速度为 140 - 200 转/分钟。

[0014] 本发明在蒸馏塔中投入催化剂用于与 α -蒎烯形成的液层进行催化异化,从而得到蒎烯,而在催化异化的过程中,部分液态的 α -蒎烯由于加热蒸发变成 α -蒎烯蒸汽上升,作为本发明的改进点,在所述 α -蒎烯形成的液层顶部还设置有合成分子筛催化剂,上升的 α -蒎烯蒸汽需经过合成分子筛催化剂,在经过合成分子筛催化剂的过程中与合成分子筛催化剂发生催化异化,从而生成蒎烯,同时,由蒸馏塔顶部回流的液态 α -蒎烯也会流过合成分子筛催化剂进入塔釜,进一步发生反应,相对于传统仅在塔釜中加入催化剂的方式,本发明提供的制备方法能够有效提高 α -蒎烯的催化异化形成蒎烯的效率和转化率。

[0015] 为了进一步提高最终产品中蒎烯含量,本制备方法采用了二次蒸馏的方式,先通过第一蒸馏塔将蒎烯母液中沸点较低的三环烯蒸馏出来,再通过第二蒸馏塔将蒎烯母液中的蒎烯蒸馏出来,在塔釜留下沸点较高的双戊烯和重油,该制备方法操作稳定,控制点准确,得率高,能耗低,产量大,操作安全,同时能够有效分离出异构反应液中的高纯度蒎烯及三环烯,双戊烯和重油。

具体实施方式

[0016] 本发明公开了一种 α -蒎烯异构制备蒎烯的制备方法,该制备方法不仅能够得到高浓度的蒎烯,同时还有效提高了 α -蒎烯异构的速度,提高了生产效率。

[0017] 下面将对本发明中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的仅仅是本发明一部分实施例,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作出创造性劳动的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。

[0018] 本发明公开了一种 α -蒎烯异构制备蒎烯的制备方法,包括以下操作步骤:

[0019] 步骤一:将含 α -蒎烯的反应原料置于反应蒸馏塔中,所述蒸馏塔中投入有催化剂,所述催化剂浸没在所述 α -蒎烯形成的液面之下,对反应蒸馏塔的塔釜进行加热, α -蒎烯在催化剂的作用下催化异构形成蒎烯,且部分 α -蒎烯蒸发上升,在所述反应蒸馏塔的顶部设置有冷却装置,将蒸发的 α -蒎烯冷凝回流,在所述 α -蒎烯形成的液面和所述冷却装置之间设置有合成分子筛催化剂,反应持续时间为0.5-2h,得到蒎烯母液;

[0020] 步骤二:将得到的蒎烯母液投入第一蒸馏塔,在第一蒸馏塔的塔顶将蒎烯母液中的三环烯蒸馏分离;

[0021] 步骤三:将经过步骤二处理后的蒎烯母液投入第二蒸馏塔,在第二蒸馏塔的塔顶将蒎烯蒸馏分离,得到高纯度的蒎烯。

[0022] 本发明提供的催化剂为丝光沸石、偏钛酸钠钛触媒、氯化铝中的一种或多种。

[0023] 本发明提供的合成分子筛催化剂为HZSM-5、HZSM-22、ZSM-35、HMCM-49、MCM-22、MCM-56、MCM-36、MCM-41、MCM-48、丝光沸石、HB沸石、HY沸石、SAPO-34或SAPO-11中的一种或多种。

[0024] 所述步骤一中,对所述 α -蒎烯的加热温度为120 $^{\circ}$ C-160 $^{\circ}$ C。

[0025] 所述步骤一中,所述反应蒸馏塔中的气压为常压。

[0026] 所述步骤一中,在 α -蒎烯的反应过程中持续进行搅拌,搅拌速度为140-200转/分钟。

[0027] 本发明在蒸馏塔中投入催化剂用于与 α -蒎烯形成的液层进行催化异化,从而得到蒎烯,而在催化异化的过程中,部分液态的 α -蒎烯由于加热蒸发变成 α -蒎烯蒸汽上升,作为

本发明的改进点,在所述 α -蒎烯形成的液层顶部还设置有合成分子筛催化剂,上升的 α -蒎烯蒸汽需经过合成分子筛催化剂,在经过合成分子筛催化剂的过程中与合成分子筛催化剂发生催化异构化,从而生成蒎烯,同时,由蒸馏塔顶部回流的液态 α -蒎烯也会流过合成分子筛催化剂进入塔釜,进一步发生反应,相对于传统仅在塔釜中加入催化剂的方式,本发明提供的制备方法能够有效提高 α -蒎烯的催化异构化形成蒎烯的效率和转化率。

[0028] 为了进一步提高最终产品中蒎烯含量,本制备方法采用了二次蒸馏的方式,先通过第一蒸馏塔将蒎烯母液中沸点较低的三环烯蒸馏出来,再通过第二蒸馏塔将蒎烯母液中的蒎烯蒸馏出来,在塔釜留下沸点较高的双戊烯和重油,该制备方法操作稳定,控制点准确,得率高,能耗低,产量大,操作安全,同时能够有效分离出异构反应液中的高纯度蒎烯及三环烯,双戊烯和重油。

[0029] 以下通过具体实施例进行说明,实施例中所用的原料均为市售或自制,在没有特殊说明的情况下,单位均为(kg)。

[0030] 实施例1:

[0031] 本实施例公开了一种 α -蒎烯异构制备蒎烯的制备方法,包括以下操作步骤:

[0032] 步骤一:将含 α -蒎烯的反应原料置于反应蒸馏塔中,经测定,所述反应原料中包括:三环烯10%、蒎烯75%、其他柠檬烯、异松油烯、杂醇、长叶烯等含量15%,所述蒸馏塔中投入有丝光沸石,所述丝光沸石浸没在所述 α -蒎烯形成的液面之下,对反应蒸馏塔的塔釜进行加热,反应条件为常压下,对所述 α -蒎烯的加热温度为120℃-160℃,在 α -蒎烯的反应过程中持续进行搅拌,搅拌速度为160转/分钟, α -蒎烯在催化剂的作用下催化异构形成蒎烯,且部分 α -蒎烯蒸发上升,在所述反应蒸馏塔的顶部设置有冷却装置,将蒸发的 α -蒎烯冷凝回流,在所述 α -蒎烯形成的液面和所述冷却装置之间设置有合成分子筛催化剂,所述合成分子筛为HZSM-5,反应持续时间为1h,得到蒎烯母液;

[0033] 步骤二:将得到的蒎烯母液投入第一蒸馏塔,在第一蒸馏塔的塔顶将蒎烯母液中的三环烯蒸馏分离;

[0034] 步骤三:将经过步骤二处理后的蒎烯母液投入第二蒸馏塔,在第二蒸馏塔的塔顶将蒎烯蒸馏分离,将得到的蒎烯标记为样本S1。

[0035] 实施例2:

[0036] 本实施例公开了一种 α -蒎烯异构制备蒎烯的制备方法,包括以下操作步骤:

[0037] 步骤一:将含 α -蒎烯的反应原料置于反应蒸馏塔中,经测定,所述反应原料中包括:三环烯7%、蒎烯73%、其他柠檬烯、异松油烯、杂醇、长叶烯等含量20%,所述蒸馏塔中投入有丝光沸石,所述丝光沸石浸没在所述 α -蒎烯形成的液面之下,对反应蒸馏塔的塔釜进行加热,反应条件为常压下,对所述 α -蒎烯的加热温度为120℃-160℃,在 α -蒎烯的反应过程中持续进行搅拌,搅拌速度为160转/分钟, α -蒎烯在催化剂的作用下催化异构形成蒎烯,且部分 α -蒎烯蒸发上升,在所述反应蒸馏塔的顶部设置有冷却装置,将蒸发的 α -蒎烯冷凝回流,在所述 α -蒎烯形成的液面和所述冷却装置之间设置有合成分子筛催化剂,所述合成分子筛为HZSM-5,反应持续时间为1h,得到蒎烯母液;

[0038] 步骤二:将得到的蒎烯母液投入第一蒸馏塔,在第一蒸馏塔的塔顶将蒎烯母液中的三环烯蒸馏分离;

[0039] 步骤三:将经过步骤二处理后的蒎烯母液投入第二蒸馏塔,在第二蒸馏塔的塔顶

将茨烯蒸馏分离,将得到的茨烯标记为样本S2。

[0040] 实施例3:

[0041] 本实施例公开了一种 α -蒎烯异构制备茨烯的制备方法,包括以下操作步骤:

[0042] 步骤一:将含 α -蒎烯的反应原料置于反应蒸馏塔中,经测定,所述反应原料中包括:三环烯9%、茨烯70%、其他柠檬烯.异松油烯.杂醇.长叶烯等含量21%,所述蒸馏塔中投入有丝光沸石,所述丝光沸石浸没在所述 α -蒎烯形成的液面之下,对反应蒸馏塔的塔釜进行加热,反应条件为常压下,对所述 α -蒎烯的加热温度为120°C-160°C,在 α -蒎烯的反应过程中持续进行搅拌,搅拌速度为160转/分钟, α -蒎烯在催化剂的作用下催化异构形成茨烯,且部分 α -蒎烯蒸发上升,在所述反应蒸馏塔的顶部设置有冷却装置,将蒸发的 α -蒎烯冷凝回流,在所述 α -蒎烯形成的液面和所述冷却装置之间设置有合成分子筛催化剂,所述合成分子筛为HZSM-5,反应持续时间为1h,得到茨烯母液;

[0043] 步骤二:将得到的茨烯母液投入第一蒸馏塔,在第一蒸馏塔的塔顶将茨烯母液中的三环烯蒸馏分离;

[0044] 步骤三:将经过步骤二处理后的茨烯母液投入第二蒸馏塔,在第二蒸馏塔的塔顶将茨烯蒸馏分离,将得到的茨烯标记为样本S3。

[0045] 对比例1

[0046] 本对比例公开了一种 α -蒎烯异构制备茨烯的制备方法,包括以下操作步骤:

[0047] 步骤一:将含 α -蒎烯的反应原料置于反应蒸馏塔中,经测定,所述反应原料中包括:三环烯10%、茨烯75%、其他柠檬烯.异松油烯.杂醇.长叶烯等含量15%,所述蒸馏塔中投入有丝光沸石,所述丝光沸石浸没在所述 α -蒎烯形成的液面之下,对反应蒸馏塔的塔釜进行加热,反应条件为常压下,对所述 α -蒎烯的加热温度为120°C-160°C,在 α -蒎烯的反应过程中持续进行搅拌,搅拌速度为160转/分钟, α -蒎烯在催化剂的作用下催化异构形成茨烯,且部分 α -蒎烯蒸发上升,在所述反应蒸馏塔的顶部设置有冷却装置,将蒸发的 α -蒎烯冷凝回流,反应持续时间为1h,得到茨烯母液;

[0048] 步骤二:将得到的茨烯母液精馏塔中,在精馏塔将得到的茨烯标记为样本D1。

[0049] 样本检测

[0050] 将实施例1-3所制得的产品样本S1、S2、S3和对比例1所制得的产品样本D1进行含量检测。

[0051] 检测结果为样本S1中茨烯的含量为98.7%,样本S2中茨烯的含量为99.1%,样本S2中茨烯的含量为98.3%,样本D1中茨烯的含量为96.4%。

[0052] 综上,本发明提供的一种 α -蒎烯异构制备茨烯的制备方法有效提高了产品中茨烯的含量,有利于生产高纯度的茨烯。

[0053] 以上内容是结合具体的优选实施方式对本发明所作的进一步详细说明,不能认定本发明的具体实施只局限于这些说明。对于本发明所属技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干简单推演或替换,都应当视为属于本发明的保护范围。