



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113214040 A

(43) 申请公布日 2021.08.06

(21) 申请号 202110465811.9

B01J 27/19 (2006.01)

(22) 申请日 2021.04.28

(71) 申请人 安徽金轩科技有限公司

地址 233200 安徽省滁州市定远县盐化工
业园涧河路

(72) 发明人 孙多龙 程光锦 何基达 常业坤
徐严

(74) 专利代理机构 合肥英特力知识产权代理事
务所(普通合伙) 34189

代理人 徐文军 李伟

(51) Int. Cl.

C07C 13/45 (2006.01)

C07C 2/02 (2006.01)

C07C 7/04 (2006.01)

B01J 31/06 (2006.01)

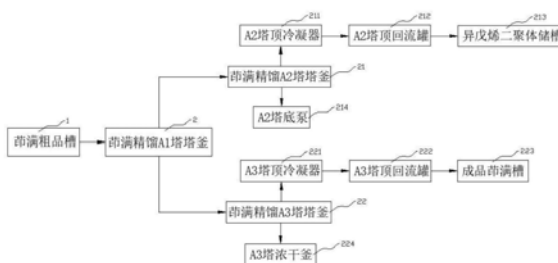
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种五甲基茛满的制备方法

(57) 摘要

本发明属于化工产品生产技术领域,具体涉及一种五甲基茛满的制备方法,包括如下步骤:S1、茛满粗品合成,将 α -甲基苯乙烯与异戊烯混合均匀,再将混液滴入反应釜中,向反应釜中投放催化剂,反应制得五甲基茛满,所述催化剂为磷钼酸;S2、茛满粗品精馏,使用茛满精馏单元对茛满粗品进行精馏,得到五甲基茛满成品。本发明的有益效果是:本申请使用磷钼酸作为催化剂催化五甲基茛满制备反应,由于磷钼酸是由正八面体的金属氧化物杂多阴离子作为基础单元组成的质子酸,使得磷钼酸较普通磷酸具有更强的酸性、氧化还原性,因此,其具有更优异的催化性能,有利于提高五甲基茛满的收率。



1. 一种五甲基茛满的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

S1、茛满粗品合成,将 α -甲基苯乙烯与异戊烯混合均匀,再将混液滴入反应釜中,向反应釜中投放催化剂,反应制得五甲基茛满,所述催化剂为磷钼酸;

S2、茛满粗品精馏,使用茛满精馏单元对茛满粗品进行精馏,得到五甲基茛满成品。

2. 根据权利要求1所述的一种五甲基茛满的制备方法,其特征在于,所述磷钼酸在投入使用前先进行负载处理,负载方法为:1) 将交联聚苯乙烯粉末分散至沸水中,搅拌均匀后加入磷钼酸;2) 在100℃下强烈搅拌混合物直至粘稠状固体出现;3) 对混合物进行真空干燥,制得交联聚苯乙烯负载磷钼酸催化剂。

3. 根据权利要求2所述的一种五甲基茛满的制备方法,其特征在于,所述交联聚苯乙烯的交联度控制在5~8;所述交联聚苯乙烯在投入使用前先进行活化处理,活化方法为:1) 先对交联聚苯乙烯进行锂代化处理,制得锂代交联聚苯乙烯;2) 向锂代聚苯乙烯中加入N,N-二甲基甲酰胺,搅拌24h后进行离心处理,再进行真空干燥,制得烘干物;3) 向烘干物中加入三丙酮胺与甲苯,搅拌72h后离心处理,再进行真空干燥,制得交联聚苯乙烯活化物。

4. 根据权利要求3所述的一种五甲基茛满的制备方法,其特征在于,所述锂代聚苯乙烯与所述N,N-二甲基甲酰胺的质量比为1:(0.2~0.4);所述三丙酮胺、所述甲苯的质量比为1:(12~14)。

5. 根据权利要求1所述的一种五甲基茛满的制备方法,其特征在于,所述茛满精馏单元包括茛满精馏A1塔塔釜、茛满精馏A2塔塔釜、茛满精馏A3塔塔釜、A3塔顶冷凝器、A3塔顶回流罐、成品茛满槽,所述茛满精馏A1塔塔釜的进口端与所述茛满粗品罐的出口端连通,所述茛满精馏A1塔塔釜顶部的出口端与所述茛满精馏A2塔塔釜的进口端连通,所述茛满精馏A1塔塔釜底部的出口端与所述茛满精馏A3塔塔釜的进口端连通,所述茛满精馏A3塔塔釜的出口端与所述A3塔顶冷凝器的进口端连通,所述A3塔顶冷凝器的出口端与所述A3塔顶回流罐的进口端连通,所述A3塔顶回流罐的出口端与所述成品茛满槽的进口端连通。

6. 根据权利要求5所述的一种五甲基茛满的制备方法,其特征在于,还包括A2塔顶冷凝器、A2塔顶回流罐、异戊烯二聚体储槽以及A2塔底泵,所述茛满精馏A2塔塔釜顶部的出口端与所述A2塔顶冷凝器的进口端连通,所述A2塔顶冷凝器的出口端与所述A2塔顶回流罐的进口端连通,所述A2塔顶回流罐的出口端与所述异戊烯二聚体储槽的进口端连通,所述茛满精馏A2塔塔釜底部的出口端与所述A2塔底泵的进口端连通,所述A2塔底泵的出口端与所述茛满精馏A1塔塔釜的进口端连通。

7. 根据权利要求5所述的一种五甲基茛满的制备方法,其特征在于,还包括茛满精馏A4塔塔釜、A4塔冷凝器、回收茛满前段槽、回收茛满后段槽、茛满成品槽,所述茛满精馏A4塔塔釜的进口端与茛满回收槽的出口端连通,所述茛满精馏A4塔塔釜顶部的出口端与所述A4塔冷凝器的进口端连通,所述A4塔冷凝器的出口端分别与所述回收茛满前段槽、所述回收茛满后段槽以及所述茛满成品槽的进口端连通。

8. 根据权利要求5所述的一种五甲基茛满的制备方法,其特征在于,还包括A3塔浓干釜,所述A3塔浓干釜的进口端与所述茛满精馏A3塔塔釜底部的出口端连通,其出口端与所述茛满精馏A1塔塔釜的进口端连通。

一种五甲基茛满的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于化工产品生产技术领域,具体涉及一种五甲基茛满的制备方法。

背景技术

[0002] 佳乐麝香是由国际香料香精公司开发成功的第一种合成麝香。佳乐麝香的分子量为258.4,沸点为129℃ (107Pa),化学名称为1,3,4,6,7,8-六氢-4,6,6,7,8,8-六甲基环五- γ -2-苯并吡喃。

[0003] 佳乐麝香具有麝香香气,香型优雅,香气甜美,透发力及扩散力极佳,留香持久,稳定性好,常用于化妆霜、化妆水、肥皂及日用香精、烟草香精、食用香精中,配制化妆品香精及用作香精香料调香剂的定香剂等。由于该产品的麝香香气浓郁、稳定性好、无毒,不会被人体内脏吸收,可以内服,而且价格又比较低廉,因而佳乐麝香深受调香师的喜爱。佳乐麝香已呈现取代二甲苯麝香和硝基麝香之势,是多环麝香中有发展前途的品种。

[0004] 在制备佳乐麝香的工业化过程中, α -甲基苯乙烯与异戊烯先进行付克烷基化反应生成中间产物五甲基茛满,该反应通常采用磷酸或五氧化二磷作为催化剂催化反应进行。

[0005] 现有的磷酸或五氧化二磷催化剂的催化效率较低,制备出的五甲基茛满的收率通常不足50%,造成了生产过程中原料的极大浪费。

[0006] 同时由于五甲基茛满中含有大量的异戊烯二聚体等杂质,存在纯度低的问题,低纯度的五甲基茛满参与后续反应不仅会造成佳乐麝香合成产率低下的问题,其中的杂质还会影响反应效果,因此,需要对五甲基茛满进行后续处理。

发明内容

[0007] 为了解决上述问题,本发明提供一种五甲基茛满的制备方法,可以提高五甲基茛满的收率和纯度。

[0008] 本发明提供了如下的技术方案:

[0009] 一种五甲基茛满的制备方法,包括如下步骤:

[0010] S1、茛满粗品合成,将 α -甲基苯乙烯与异戊烯混合均匀,再将混液滴入反应釜中,向反应釜中投放催化剂,反应制得五甲基茛满,所述催化剂为磷钼酸;

[0011] S2、茛满粗品精馏,使用茛满精馏单元对茛满粗品进行精馏,得到五甲基茛满成品。

[0012] 优选的,所述磷钼酸在投入使用前先进行负载处理,负载方法为:1) 将交联聚苯乙烯粉末分散至沸水中,搅拌均匀后加入磷钼酸;2) 在100℃下强烈搅拌混合物直至粘稠状固体出现;3) 对混合物进行真空干燥,制得交联聚苯乙烯负载磷钼酸催化剂。

[0013] 优选的,所述交联聚苯乙烯的交联度控制在5~8;所述交联聚苯乙烯在投入使用前先进行活化处理,活化方法为:1) 先对交联聚苯乙烯进行锂代化处理,制得锂代交联聚苯乙烯;2) 向锂代聚苯乙烯中加入N,N-二甲基甲酰胺,搅拌24h后进行离心处理,再进行真空干燥,制得烘干物;3) 向烘干物中加入三丙酮胺与甲苯,搅拌72h后离心处理,再进行真空干

燥,制得交联聚苯乙烯活化物。

[0014] 优选的,所述锂代聚苯乙烯与所述N,N-二甲基甲酰胺的质量比为1:(0.2~0.4);所述三丙酮胺、所述甲苯的质量比为1:(12~14)。

[0015] 优选的,所述茚满精馏单元包括茚满精馏A1塔塔釜、茚满精馏A2塔塔釜、茚满精馏A3塔塔釜、A3塔顶冷凝器、A3塔顶回流罐、成品茚满槽,所述茚满精馏A1塔塔釜的进口端与所述茚满粗品罐的出口端连通,所述茚满精馏A1塔塔釜顶部的出口端与所述茚满精馏A2塔塔釜的进口端连通,所述茚满精馏A1塔塔釜底部的出口端与所述茚满精馏A3塔塔釜的进口端连通,所述茚满精馏A3塔塔釜的出口端与所述A3塔顶冷凝器的进口端连通,所述A3塔顶冷凝器的出口端与所述A3塔顶回流罐的进口端连通,所述A3塔顶回流罐的出口端与所述成品茚满槽的进口端连通。。

[0016] 优选的,还包括A2塔顶冷凝器、A2塔顶回流罐、异戊烯二聚体储槽以及A2塔底泵,所述茚满精馏A2塔塔釜顶部的出口端与所述A2塔顶冷凝器的进口端连通,所述A2塔顶冷凝器的出口端与所述A2塔顶回流罐的进口端连通,所述A2塔顶回流罐的出口端与所述异戊烯二聚体储槽的进口端连通,所述茚满精馏A2塔塔釜底部的出口端与所述A2塔底泵的进口端连通,所述A2塔底泵的出口端与所述茚满精馏A1塔塔釜的进口端连通。

[0017] 优选的,还包括茚满精馏A4塔塔釜、A4塔冷凝器、回收茚满前段槽、回收茚满后段槽、茚满成品槽,所述茚满精馏A4塔塔釜的进口端与茚满回收槽的出口端连通,所述茚满精馏A4塔塔釜顶部的出口端与所述A4塔冷凝器的进口端连通,所述A4塔冷凝器的出口端分别与所述回收茚满前段槽、所述回收茚满后段槽以及所述茚满成品槽的进口端连通。

[0018] 优选的,还包括A3塔浓干釜,所述A3塔浓干釜的进口端与所述茚满精馏A3塔塔釜底部的出口端连通,其出口端与所述茚满精馏A1塔塔釜的进口端连通。

[0019] 本发明的有益效果是:

[0020] 1. 本申请使用磷钼酸作为催化剂催化五甲基茚满制备反应,由于磷钼酸是由正八面体的金属氧化物杂多阴离子作为基础单元组成的质子酸,其内酸根是由位于中心的磷原子与氧离子组成的四面体和多个共面、共棱的由配位原子钼与氧原子组成的八面体配位而成。上述结构使得磷钼酸较普通磷酸具有更强的酸性、氧化还原性,因此,其具有更优异的催化性能,有利于提高五甲基茚满的收率。

[0021] 2. 本申请将磷钼酸固载在交联聚苯乙烯上,有利于降低磷钼酸比表面积较低、热稳定性较差、易流失的缺陷带来的影响,从而提高其催化效果以及回收变异性。

[0022] 3. 本申请控制交联聚苯乙烯的活化度,从而提高交联聚苯乙烯耐碎性与稳定性。

[0023] 4. 本申请对交联聚苯乙烯进行活化处理,有利于提高交联聚苯乙烯的稳定性,还有利于扩大其孔径,提高磷钼酸的负载度与负载活性。

[0024] 5、本申请具有以下有益效果:本申请通过采用上述精馏单元,对五甲基茚满进行精馏处理,将五甲基茚满中的异戊烯二聚体分离,从而提高五甲基茚满的纯度,以此提高后续合成佳乐麝香的效率。本申请还对佳乐麝香精馏过程中分离的五甲基茚满进行回收再处理,通过精馏操作分离出其中的杂质,再回收使用,从而提高了五甲基茚满的利用率,从而节约生产成本。

附图说明

[0025] 图1是本申请实施例中由茛满粗品罐出料的五甲基茛满的精馏工艺流程图；

[0026] 图2是本申请实施例中由茛满成品槽出料的五甲基茛满的精馏工艺流程图；

[0027] 附图标记：1、茛满粗品罐；2、茛满精馏A1塔塔釜；21、茛满精馏A2塔塔釜；211、A2塔顶冷凝器；212、A2塔顶回流罐；213、异戊烯二聚体储槽；214、A2塔底泵；22、茛满精馏A3塔塔釜；221、A3塔顶冷凝器；222、A3塔顶回流罐；223、A3塔浓干釜；224、成品茛满槽；3、茛满回收槽；4、茛满精馏A4塔塔釜；41、A4塔冷凝器；42、回收茛满前段槽；43、回收茛满后段槽；44、茛满成品槽。

具体实施方式

[0028] 下面结合具体实施例对本发明做具体说明。

[0029] 实施例1

[0030] 一种五甲基茛满的制备方法，具体方法为：将 α -甲基苯乙烯与异戊烯按摩尔比1:0.75混合均匀，再将混液滴入反应釜中，滴加时间为20h，向反应釜中投放磷钼酸，磷钼酸与异戊烯的摩尔比为1:0.85，釜内压力为常压，保持温度在30℃，保温反应2h，反应制得五甲基茛满粗品，使用茛满精馏单元对茛满粗品进行精馏，得到五甲基茛满成品。

[0031] 实施例2

[0032] 一种五甲基茛满的制备方法，具体方法为：将 α -甲基苯乙烯与异戊烯按摩尔比1:0.75混合均匀，再将混液滴入反应釜中，滴加时间为20h，向反应釜中投放交联聚苯乙烯负载磷钼酸，交联聚苯乙烯负载磷钼酸与异戊烯的摩尔比为1:0.85，釜内压力为常压，保持温度在30℃，保温反应2h，反应制得五甲基茛满粗品，使用茛满精馏单元对茛满粗品进行精馏，得到五甲基茛满成品。；

[0033] 其中，交联聚苯乙烯负载磷钼酸的负载方法为：1) 将交联度为5的交联聚苯乙烯粉末分散至沸水中，搅拌均匀后加入磷钼酸，聚苯乙烯粉末与磷钼酸的质量比为1:1；2) 在100℃下强烈搅拌混合物直至粘稠状固体出现；3) 对混合物进行真空干燥，真空干燥温度为45℃，制得交联聚苯乙烯负载磷钼酸催化剂。

[0034] 实施例3，与实施例2的不同之处在于，

[0035] 交联聚苯乙烯粉末的交联度为7。

[0036] 实施例4，与实施例2的不同之处在于，

[0037] 交联聚苯乙烯粉末的交联度为8。

[0038] 实施例5

[0039] 一种五甲基茛满的制备方法，具体方法为：将 α -甲基苯乙烯与异戊烯按摩尔比1:0.75混合均匀，再将混液滴入反应釜中，滴加时间为20h，向反应釜中投放交联聚苯乙烯负载磷钼酸，交联聚苯乙烯负载磷钼酸与异戊烯的摩尔比为1:0.85，釜内压力为常压，保持温度在30℃，保温反应2h，反应制得五甲基茛满粗品，使用茛满精馏单元对茛满粗品进行精馏，得到五甲基茛满成品。

[0040] 其中，交联聚苯乙烯负载磷钼酸的负载方法为：1) 将交联度为7的交联聚苯乙烯粉末分散至沸水中，搅拌均匀后加入磷钼酸，聚苯乙烯粉末与磷钼酸的质量比为1:1；2) 在100℃下强烈搅拌混合物直至粘稠状固体出现；3) 对混合物进行真空干燥，真空干燥温度为45

℃,制得交联聚苯乙烯负载磷钼酸催化剂。

[0041] 交联聚苯乙烯在投入使用前先进行活化处理,活化方法为:1)先对交联聚苯乙烯进行锂代化处理,制得锂代交联聚苯乙烯;2)向锂代聚苯乙烯中加入N,N-二甲基甲酰胺,锂代聚苯乙烯与所述N,N-二甲基甲酰胺的质量比为1:0.2,90℃下搅拌24h后进行离心处理,再进行真空干燥,真空干燥温度为60℃,制得烘干物;3)向烘干物中加入三丙酮胺与甲苯,两者的质量比为1:12,60℃下搅拌72h后离心处理,再进行真空干燥,真空干燥温度40℃,制得交联聚苯乙烯活化物。

[0042] 实施例6

[0043] 一种五甲基茛满的制备方法,具体方法为:将 α -甲基苯乙烯与异戊烯按摩尔比1:0.75混合均匀,再将混液滴入反应釜中,滴加时间为20h,向反应釜中投放交联聚苯乙烯负载磷钼酸,交联聚苯乙烯负载磷钼酸与异戊烯的摩尔比为1:0.85,釜内压力为常压,保持温度在30℃,保温反应2h,反应制得五甲基茛满粗品,使用茛满精馏单元对茛满粗品进行精馏,得到五甲基茛满成品。。

[0044] 其中,交联聚苯乙烯负载磷钼酸的负载方法为:1)将交联度为7的交联聚苯乙烯粉末分散至沸水中,搅拌均匀后加入磷钼酸,聚苯乙烯粉末与磷钼酸的质量比为1:1;2)在100℃下强烈搅拌混合物直至粘稠状固体出现;3)对混合物进行真空干燥,真空干燥温度为45℃,制得交联聚苯乙烯负载磷钼酸催化剂。

[0045] 交联聚苯乙烯在投入使用前先进行活化处理,活化方法为:1)先对交联聚苯乙烯进行锂代化处理,制得锂代交联聚苯乙烯;2)向锂代聚苯乙烯中加入N,N-二甲基甲酰胺,锂代聚苯乙烯与所述N,N-二甲基甲酰胺的质量比为1:0.3,90℃下搅拌24h后进行离心处理,再进行真空干燥,真空干燥温度为60℃,制得烘干物;3)向烘干物中加入三丙酮胺与甲苯,两者的质量比为1:13,60℃下搅拌72h后离心处理,再进行真空干燥,真空干燥温度40℃,制得交联聚苯乙烯活化物。

[0046] 实施例7

[0047] 一种五甲基茛满的制备方法,具体方法为:将 α -甲基苯乙烯与异戊烯按摩尔比1:0.75混合均匀,再将混液滴入反应釜中,滴加时间为20h,向反应釜中投放交联聚苯乙烯负载磷钼酸,交联聚苯乙烯负载磷钼酸与异戊烯的摩尔比为1:0.85,釜内压力为常压,保持温度在30℃,保温反应2h,反应制得五甲基茛满粗品,使用茛满精馏单元对茛满粗品进行精馏,得到五甲基茛满成品。

[0048] 其中,交联聚苯乙烯负载磷钼酸的负载方法为:1)将交联度为7的交联聚苯乙烯粉末分散至沸水中,搅拌均匀后加入磷钼酸,聚苯乙烯粉末与磷钼酸的质量比为1:1;2)在100℃下强烈搅拌混合物直至粘稠状固体出现;3)对混合物进行真空干燥,真空干燥温度为45℃,制得交联聚苯乙烯负载磷钼酸催化剂。

[0049] 交联聚苯乙烯在投入使用前先进行活化处理,活化方法为:1)先对交联聚苯乙烯进行锂代化处理,制得锂代交联聚苯乙烯;2)向锂代聚苯乙烯中加入N,N-二甲基甲酰胺,锂代聚苯乙烯与所述N,N-二甲基甲酰胺的质量比为1:0.4,90℃下搅拌24h后进行离心处理,再进行真空干燥,真空干燥温度为60℃,制得烘干物;3)向烘干物中加入三丙酮胺与甲苯,两者的质量比为1:14,60℃下搅拌72h后离心处理,再进行真空干燥,真空干燥温度40℃,制得交联聚苯乙烯活化物。

[0050] 对比例1,与实施例1的不同之处在于,

[0051] 催化剂使用五氧化二磷。

[0052] 本发明中实施例1~7中的精馏单元结构如图1、2所示,所述五甲基茚满精馏单元,包括茚满精馏A1塔塔釜2、茚满精馏A2塔塔釜21、茚满精馏A3塔塔釜22、A3塔顶冷凝器221、A3塔顶回流罐222、A3塔浓干釜223、成品茚满槽224、A2塔顶冷凝器211、A2塔顶回流罐212、异戊烯二聚体储槽213、A2塔底泵214、茚满精馏A4塔塔釜4、A4塔冷凝器41、回收茚满前段槽42、回收茚满后段槽43以及茚满成品槽44。

[0053] 茚满精馏A1塔塔釜2的进口端与茚满粗品罐1的出口端连通,茚满精馏A1塔塔釜2顶部的出口端与茚满精馏A2塔塔釜21的进口端连通,茚满精馏A1塔塔釜2底部的出口端与茚满精馏A3塔塔釜22的进口端连通,茚满精馏A3塔塔釜22的出口端与A3塔顶冷凝器221的进口端连通,A3塔顶冷凝器221的出口端与A3塔顶回流罐222的进口端连通,A3塔顶回流罐222的出口端与成品茚满槽224的进口端连通,A3塔浓干釜223的进口端与茚满精馏A3塔塔釜22底部的出口端连通,A3塔浓干釜223的出口端与茚满精馏A1塔塔釜2的进口端连通。

[0054] 茚满精馏A2塔塔釜21顶部的出口端与A2塔顶冷凝器211的进口端连通,A2塔顶冷凝器211的出口端与A2塔顶回流罐212的进口端连通,A2塔顶回流罐212的出口端与异戊烯二聚体储槽213的进口端连通,茚满精馏A2塔塔釜21底部的出口端与A2塔底泵214的进口端连通,A2塔底泵214的出口端与所述茚满精馏A1塔塔釜2的进口端连通。

[0055] 茚满精馏A4塔塔釜4的进口端与茚满回收槽3的出口端连通,茚满精馏A4塔塔釜4顶部的出口端与A4塔冷凝器41的进口端连通,A4塔冷凝器41的出口端分别与回收茚满前段槽42、回收茚满后段槽43以及茚满成品槽44的进口端连通。

[0056] 试验检测

[0057] 对实施例1~7以及对比例1中五甲基茚满的收率进行检测,将检测结果记录在下表中。

[0058] 表1

	试样	五甲基茚满收率/%
[0059]	实施例 1	65.52
	实施例 2	70.34
	实施例 3	72.17
[0060]	实施例 4	71.88
	实施例 5	75.46
	实施例 6	77.10
	实施例 7	76.23
	对比例 1	41.67

[0061] 由表1中的试验数据可知：

[0062] 1. 本申请采用磷钼酸催化制备五甲基茛满相较于现有技术使用五氧化二磷催化制备五甲基茛满来说，对五甲基茛满的收率提升作用明显；

[0063] 2. 使用交联聚苯乙烯负载磷钼酸后，催化剂对于五甲基茛满的收率提升作用显著提高，说明交联聚苯乙烯的使用具有正面促进效果；

[0064] 3. 对交联聚苯乙烯进行活化处理后，五甲基茛满的收率又具有一定的提升，说明活化有利于交联聚苯乙烯催化活性的提高。

[0065] 以上所述仅为本发明的优选实施例而已，并不用于限制本发明，尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明，对于本领域的技术人员来说，其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改，或者对其中部分技术特征进行等同替换。凡在本发明的精神和原则之内，所作的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

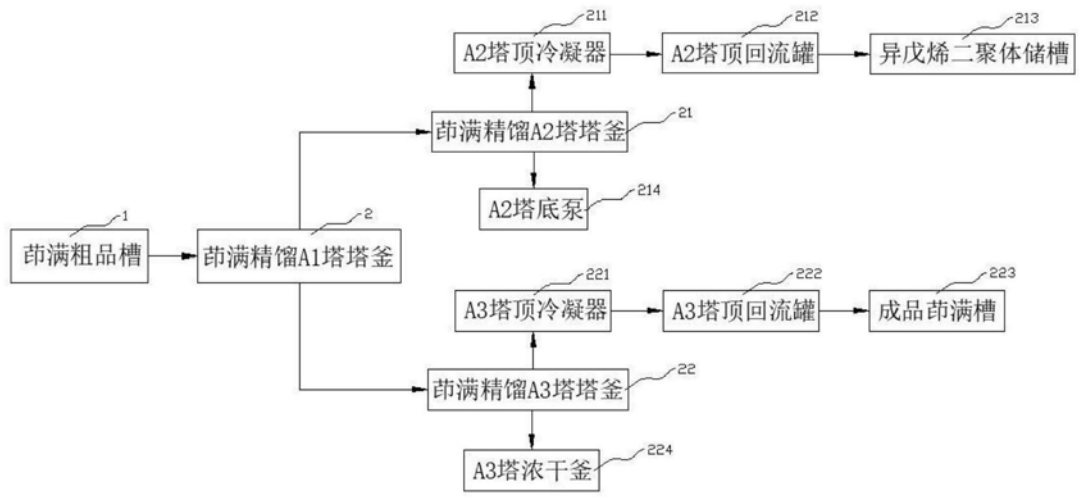


图1

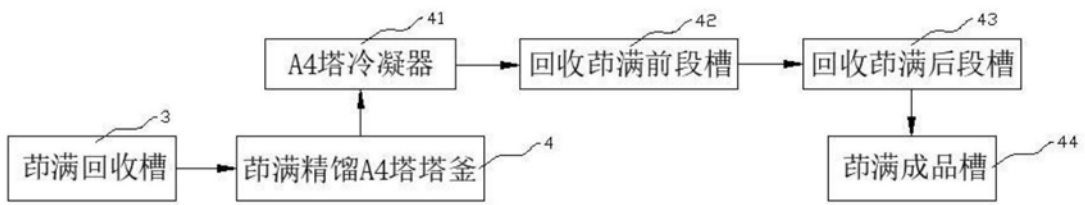


图2