



(21) 申请号 202210964714.9

(22) 申请日 2022.08.06

(71) 申请人 天津大加化工有限公司

地址 300450 天津市滨海新区大港港西街
沙井子一村

(72) 发明人 游云深 易于伟

(51) Int. Cl.

C07C 67/08 (2006.01)

C07C 67/48 (2006.01)

C07C 67/54 (2006.01)

C07C 67/58 (2006.01)

C07C 69/84 (2006.01)

B01J 31/02 (2006.01)

B01J 31/12 (2006.01)

B01J 35/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种高活化催化剂生产水杨酸苄酯的工艺

(57) 摘要

本申请涉及水杨酸苄酯技术领域,具体公开了一种高活化催化剂生产水杨酸苄酯的工艺,其包括如下操作步骤:将苯甲醇和水杨酸甲酯以质量比1:(1-1.5)的比例混合,得到混合液A;将混合液A加至高活化催化剂中,先在150-170℃,反应3-5h,再在真空条件下反应1-1.5h,纯化,得到水杨酸苄酯;所述高活化催化剂包括如下原料:载体、四丁基氯化铵、二丁基氧化锡、二环己基碳二亚胺、4-二甲氨基吡啶。采用本申请的高活化催化剂生产水杨酸苄酯的工艺,水杨酸苄酯的苯甲醇转化率和纯度最高分别为95.0%和99.0%,具有较高的苯甲醇转化率和纯度。

1. 一种高活化催化剂生产水杨酸苄酯的工艺,其特征在于,其包括如下操作步骤:
将苯甲醇和水杨酸甲酯以质量比1:(1-1.5)的比例混合,搅拌均匀,得到混合液A;
在混合液A中加入高活化催化剂,搅拌均匀,先在150-170℃,反应3-5h,再在150-170℃、真空条件下反应1-1.5h,纯化,得到水杨酸苄酯;
所述高活化催化剂为水杨酸甲酯用量的0.8%;所述高活化催化剂包括如下重量百分含量原料:载体90%-94%、四丁基氯化铵3-7%、二丁基氧化锡0.5-2%、二环己基碳二亚胺1-3%、4-二甲氨基吡啶0.5-0.7%。
2. 根据权利要求1所述的高活化催化剂生产水杨酸苄酯的工艺,其特征在于:所述载体为石墨化活性炭载体、氧化铈载体和硅胶粉中的至少一种。
3. 根据权利要求1所述的高活化催化剂生产水杨酸苄酯的工艺,其特征在于,所述高活化催化剂采用如下操作步骤制备:将四丁基氯化铵、二丁基氧化锡、二环己基碳二亚胺和4-二甲氨基吡啶混合,搅拌均匀,加至载体中,搅拌1-2h,得到高活化催化剂。
4. 根据权利要求1所述的高活化催化剂生产水杨酸苄酯的工艺,其特征在于:所述纯化步骤具体操作如下:在苯甲醇和水杨酸甲酯的反应后,过滤,去除高活化催化剂,收集粗酯,蒸馏水洗涤,减压蒸馏,冷却,得到水杨酸苄酯。
5. 根据权利要求4所述的高活化催化剂生产水杨酸苄酯的工艺,其特征在于:所述减压蒸馏的蒸馏温度在170-175℃、压力为-0.997~-0.099MPa。
6. 根据权利要求4所述的高活化催化剂生产水杨酸苄酯的工艺,其特征在于:所述蒸馏水洗涤前,经过饱和盐水洗涤。
7. 根据权利要求4所述的高活化催化剂生产水杨酸苄酯的工艺,其特征在于:所述粗酯洗涤后的蒸馏水和减压蒸馏的废液回收循环利用。
8. 根据权利要求1所述的高活化催化剂生产水杨酸苄酯的工艺,其特征在于:所述4-二甲氨基吡啶与二环己基碳二亚胺的重量配比为1:(2-5)。

一种高活化催化剂生产水杨酸苄酯的工艺

技术领域

[0001] 本申请涉及水杨酸苄酯领域,更具体地说,它涉及一种高活化催化剂生产水杨酸苄酯的工艺。

背景技术

[0002] 水杨酸苄酯,又称邻羟基苯甲酸苄酯,微有甜香味,似有龙涎琥珀香、麝香气息,又有花香、膏香与木香的香气,香气虽弱,但极为持久。因此,水杨酸苄酯可作为花香型和非花香型香精的稀释剂、和合剂和定香剂,应用较为广泛。

[0003] 目前,水杨酸苄酯的生产工艺多采用酯化法,所得到的水杨酸苄酯纯度较低,导致水杨酸苄酯香味刺鼻,质量较差。

发明内容

[0004] 为了提高生产水杨酸苄酯纯度,本申请提供了一种高活化催化剂生产水杨酸苄酯的工艺。

[0005] 第一方面,本申请提供一种高活化催化剂生产水杨酸苄酯的工艺,其采用如下技术方案:

一种高活化催化剂生产水杨酸苄酯的工艺,其包括如下操作步骤:

将苯甲醇和水杨酸甲酯以质量比1:(1-1.5)的比例混合,搅拌均匀,得到混合液A;

将混合液A加至高活化催化剂中,搅拌均匀,先在150-170℃,反应3-5h,再在真空条件下反应1-1.5h,纯化,得到水杨酸苄酯;

所述高活化催化剂为水杨酸甲酯用量的0.8%;所述高活化催化剂包括如下重量份原料:载体90%-94%、四丁基氯化铵3-7%、二丁基氧化锡1-2%、二环己基碳二亚胺0.5-0.7%、4-二甲氨基吡啶0.5-1%。

[0006] 本申请中将混合液A加至高活化催化剂后,在150-160℃条件下反应4-6小时,或在160-170℃条件下反应4-6小时,所得到的水杨酸苄酯的纯度和产率,效果均较高。

[0007] 通过采用上述技术方案,将苯甲醇和水杨酸甲酯混合反应生成水杨酸苄酯,加至高活化催化剂中,增加了表面活性位点,降低了副产物的产生,可提高水杨酸苄酯的纯度。苯甲醇和水杨酸甲酯的反应条件控制在120-170℃,4-6h,使苯甲醇和水杨酸甲酯充分反应,提高水杨酸苄酯的产率。

[0008] 高活化催化剂的用量对苯甲醇和水杨酸甲酯的反应效果具有重要作用。高活化催化剂中的载体具有较大比表面积和发达的细孔,可提高催化剂活性。四丁基氯化铵可使水杨酸根负离子显示强亲核性,可快速与苄醇发生有效的亲核取代反应,从而具有较高的催化效果,提高水杨酸苄酯的纯度和产率。二丁基氧化锡作为酯化催化剂加入,可提高反应体系的分散均匀性,从而提高高活化催化剂的催化效果。

[0009] 二环己基碳二亚胺和4-二甲氨基吡啶可直接催化位阻较大的酸和苄醇的酯化反应,提高催化效果,且二环己基碳二亚胺吸水后不溶于溶剂,易与水杨酸苄酯产物分离,从

而提高水杨酸苄酯的纯度和产率。

[0010] 作为优选:所述载体为石墨化活性炭载体、氧化铈载体和硅胶粉中的至少一种。

[0011] 本申请高活化催化剂中的载体选用石墨化活性炭载体、氧化铈载体和硅胶粉,得到的水杨酸苄酯的纯度和产率均较高,且当高活化催化剂中载体为硅胶粉时,效果最佳。

[0012] 通过采用上述技术方案,石墨化活性炭载体具有较大比表面积和发达的细孔,表面基团和石墨化程度可控制,可提高催化剂活性。硅胶粉和氧化铈载体具有较高的比表面积,适宜的孔容和孔径,可提高催化剂的活性。

[0013] 作为优选:所述高活化催化剂采用如下操作步骤制备:将四丁基氯化铵、二丁基氧化锡、二环己基碳二亚胺和4-二甲氨基吡啶混合,搅拌均匀,加至载体中,搅拌1-2h,得到高活化催化剂。

[0014] 通过采用上述技术方案,混合后,搅拌1-2h,更有利于四丁基氯化铵、二丁基氧化锡、二环己基碳二亚胺和4-二甲氨基吡啶的活性组分被载体吸附,利于活性组分参与苯甲醇和水杨酸甲酯反应,提高催化活性,从而提高水杨酸苄酯的收率。

[0015] 作为优选:所述纯化步骤具体操作如下:苯甲醇和水杨酸甲酯的反应后,过滤,收集粗酯,蒸馏水洗涤,减压蒸馏,冷却,得到水杨酸苄酯。

[0016] 通过采用上述方案,苯甲醇和水杨酸甲酯的反应后,过滤以去除高活化催化剂,蒸馏水洗涤粗酯,除杂,减压蒸馏得到水杨酸苄酯。

[0017] 作为优选:所述减压蒸馏的蒸馏温度在170-175℃、压力为0.92-0.94kPa。

[0018] 本申请中减压蒸馏的蒸馏温度在170-171℃、171-172℃、172-173℃、173-174℃和174-175℃,压力为0.92-0.93kPa、0.93-0.94kPa所得到的水杨酸苄酯的产率和纯度均较高。

[0019] 通过采用上述技术方案,在170-175℃、压力为0.92-0.94kPa条件下进行减压蒸馏,可避免液态有机化合物不稳定,提高了水杨酸苄酯的纯度和收率。

[0020] 作为优选:所述蒸馏水洗涤前,经过饱和盐水洗涤。

[0021] 通过采用上述技术方案,饱和盐水洗涤可破坏乳浊液的形成,降低水杨酸苄酯在水层中的溶解度,从而减少洗涤时的损失,提高水杨酸苄酯的纯度和产率。

[0022] 作为优选:所述粗酯洗涤后的蒸馏水和减压蒸馏的废液回收循环利用。

[0023] 通过采用上述技术方案,粗酯洗涤后的蒸馏水和减压蒸馏的废液回收循环利用,降低了水杨酸苄酯的生产成本。

[0024] 作为优选:所述4-二甲氨基吡啶与二环己基碳二亚胺的重量配比为1:(2-5)

通过采用上述技术方案,调节二环己基碳二亚胺与4-二甲氨基吡啶的重量配比,可增加亲核活性,提高催化效果,从而提高水杨酸苄酯的纯度和产率。

[0025] 综上所述,本申请包括以下至少一种有益技术效果:

(1) 本申请通过控制高活化催化剂中二环己基碳二亚胺与4-二甲氨基吡啶的用量,并调节重量配比,使水杨酸苄酯的甲醇转化率和纯度分别为93.6%和98.7%,具有较高的苯甲醇转化率、反应选择性、产率和纯度。

[0026] (2) 本申请通过调节减压蒸馏在170℃、压力为0.93kPa条件,使水杨酸苄酯的甲醇转化率和纯度分别为94.3%和98.9%,进一步提高了水杨酸苄酯的纯度。

[0027] (3) 本申请通过在蒸馏水洗涤前,经过饱和盐水洗涤,使水杨酸苄酯的甲醇转化率

和纯度分别为95.0%和99.0%，提高了水杨酸苄酯的纯度。

具体实施方式

[0028] 以下结合具体实施例对本申请作进一步详细说明。本申请中的如下各原料均为市售产品，均为使本申请的各原料得以公开充分，不应当理解为对原料的来源产生限制作用。具体为：苯甲醇，有效物质含量为99%；水杨酸甲酯，有效物质含量为99.5%；载体选用硅胶粉，粒径为30目；四丁基氯化铵，型号为dn6588。

[0029] 以下为高活化催化剂的制备例

制备例1

制备例1的高活化催化剂，通过如下步骤操作得到：

将四丁基氯化铵3g、二丁基氧化锡0.5g、二环己基碳二亚胺3g和4-二甲氨基吡啶0.5g混合，搅拌均匀，加至93g硅胶粉中，搅拌1h，得到高活化催化剂。

[0030] 制备例2

制备例2的高活化催化剂，通过如下步骤操作得到：

将四丁基氯化铵3g、二丁基氧化锡2.5g、二环己基碳二亚胺1g和4-二甲氨基吡啶0.5g混合，搅拌均匀，加至93g硅胶粉中，搅拌1h，得到高活化催化剂。

[0031] 制备例3

制备例3的高活化催化剂，通过如下步骤操作得到：

将四丁基氯化铵3g、二丁基氧化锡1.75g、二环己基碳二亚胺1.75g和4-二甲氨基吡啶0.5g混合，搅拌均匀，加至93g硅胶粉中，搅拌1h，得到高活化催化剂。

[0032] 制备例4

制备例4的高活化催化剂，通过如下步骤操作得到：

将四丁基氯化铵3g、二丁基氧化锡1g、二环己基碳二亚胺2.5g和4-二甲氨基吡啶0.5g混合，搅拌均匀，加至93g硅胶粉中，搅拌1h，得到高活化催化剂。

[0033] 实施例1

实施例1的高活化催化剂生产水杨酸苄酯的工艺，包括如下操作步骤：

将2kg苯甲醇和2.4kg水杨酸甲酯混合，得到混合液A；

将混合液A加至192g的制备例1制备的高活化催化剂中，先在150℃，反应4h，再在150℃、真空条件下反应1.5h，纯化，得到水杨酸苄酯。

[0034] 纯化操作的具体步骤为：在苯甲醇和水杨酸甲酯的反应后，过滤，去除高活化催化剂，收集粗酯，蒸馏水洗涤，在160℃、压力为0.098MPa条件下减压蒸馏，冷却，得到水杨酸苄酯。粗酯洗涤后的蒸馏水和减压蒸馏的废液回收循环利用。

[0035] 实施例2

实施例2的高活化催化剂生产水杨酸苄酯的工艺，包括如下操作步骤：

将2kg苯甲醇和2.4kg水杨酸甲酯混合，得到混合液A；

将混合液A加至192g的制备例2制备的高活化催化剂中，先在150℃，反应4h，再在150℃、真空条件下反应1.5h，纯化，得到水杨酸苄酯。

[0036] 纯化操作的具体步骤为：在苯甲醇和水杨酸甲酯的反应后，过滤，去除高活化催化剂，收集粗酯，蒸馏水洗涤，在160℃、压力为0.098MPa条件下减压蒸馏，冷却，得到水杨酸苄酯。

酯。粗酯洗涤后的蒸馏水和减压蒸馏的废液回收循环利用。

[0037] 实施例3

实施例3的高活化催化剂生产水杨酸苄酯的工艺,包括如下操作步骤:

将2kg苯甲醇和2.4kg水杨酸甲酯混合,得到混合液A;

将混合液A加至192g的制备例2制备的高活化催化剂中,先在150℃,反应4h,再在150℃、真空条件下反应1.5h,纯化,得到水杨酸苄酯。

[0038] 纯化操作的具体步骤为:在苯甲醇和水杨酸甲酯的反应后,过滤,去除高活化催化剂,收集粗酯,蒸馏水洗涤,在160℃、压力为0.098MPa条件下减压蒸馏,冷却,得到水杨酸苄酯。粗酯洗涤后的蒸馏水和减压蒸馏的废液回收循环利用。

[0039] 实施例4

实施例4的高活化催化剂生产水杨酸苄酯的工艺,包括如下操作步骤:

将2kg苯甲醇和2.4kg水杨酸甲酯混合,得到混合液A;

将混合液A加至192g的制备例2制备的高活化催化剂中,先在150℃,反应4h,再在150℃、真空条件下反应1.5h,纯化,得到水杨酸苄酯。

[0040] 纯化操作的具体步骤为:在苯甲醇和水杨酸甲酯的反应后,过滤,去除高活化催化剂,收集粗酯,蒸馏水洗涤,在160℃、压力为0.098MPa条件下减压蒸馏,冷却,得到水杨酸苄酯。粗酯洗涤后的蒸馏水和减压蒸馏的废液回收循环利用。

[0041] 实施例5

实施例5的高活化催化剂生产水杨酸苄酯的工艺,包括如下操作步骤:

将2kg苯甲醇和2.4kg水杨酸甲酯混合,得到混合液A;

将混合液A加至192g的制备例3制备的高活化催化剂中,先在150℃,反应4h,再在150℃、真空条件下反应1.5h,纯化,得到水杨酸苄酯。

[0042] 纯化操作的具体步骤为:在苯甲醇和水杨酸甲酯的反应后,过滤,去除高活化催化剂,收集粗酯,蒸馏水洗涤,在170℃、压力为0.098MPa条件下减压蒸馏,冷却,得到水杨酸苄酯。粗酯洗涤后的蒸馏水和减压蒸馏的废液回收循环利用。

[0043] 实施例6

实施例6的高活化催化剂生产水杨酸苄酯的工艺,包括如下操作步骤:

将2kg苯甲醇和2.4kg水杨酸甲酯混合,得到混合液A;

将混合液A加至192g的制备例3制备的高活化催化剂中,先在150℃,反应4h,再在150℃、真空条件下反应1.5h,纯化,得到水杨酸苄酯。

[0044] 纯化操作的具体步骤为:在苯甲醇和水杨酸甲酯的反应后,过滤,去除高活化催化剂,收集粗酯,饱和盐水洗涤,蒸馏水洗涤,在170℃、压力为0.098MPa条件下减压蒸馏,冷却,得到水杨酸苄酯。粗酯洗涤后的蒸馏水和减压蒸馏的废液回收循环利用。

[0045] 对比例1

对比例1的高活化催化剂生产水杨酸苄酯的工艺与实施例1的区别在于,2kg苯甲醇和4kg水杨酸甲酯混合,其余操作同实施例1。

[0046] 对比例2

对比例2的高活化催化剂生产水杨酸苄酯的工艺与实施例1的区别在于,将混合液A加至高活化催化剂中,在140℃的条件下,反应5h,其余操作同实施例1。

[0047] 对比例3

对比例3的高活化催化剂生产水杨酸苄酯的工艺与实施例1的区别在于,将高活化催化剂原料中二丁基氧化锡等量替换为载体,其余操作同实施例1。

[0048] 对比例4

对比例4的高活化催化剂生产水杨酸苄酯的工艺与实施例1的区别在于,将高活化催化剂原料中4-二甲氨基吡啶等量替换为载体,其余操作同实施例1。

[0049] [11]能检测

采用如下方法分别对不同的实施例1-6和对比例1-4生产水杨酸苄酯的工艺进行性能检测,检测结果详见表1所示。

[0050] 苯甲醇转化率 = (应生成水杨酸苄酯的摩尔数 - 未反应的苯甲醇的摩尔数) / 应生成水杨酸苄酯的摩尔数 × 100

纯度:利用色谱分析仪对水杨酸苄酯进行纯度检测。

[0051] 表1不同水杨酸苄酯的性能检测结果

	苯甲醇转化率 (%)	纯度 (%)
实施例 1	93.4	97.8
实施例 2	93.1	98.0
实施例 3	93.6	98.7
实施例 4	93.3	98.2
实施例 5	94.3	98.9
实施例 6	95.0	99.0
对比例 1	85.1	91.2
对比例 2	64.7	88.5
对比例 3	72.5	92.3
对比例 4	70.8	93.6

由表1的检测结果表明,采用本申请的高活化催化剂生产水杨酸苄酯的工艺,操作简单,水杨酸苄酯的苯甲醇转化率和纯度最高分别为95.0%和99.0%,具有较高的苯甲醇转化率、反应选择性、产率和纯度。

[0052] 实施例1-4中,实施例3水杨酸苄酯的甲醇转化率和纯度分别为93.6%和98.7%,均高于实施例1-2和实施例4,表明当二环己基碳二亚胺与4-二甲氨基吡啶的重量配比为1:3.5时较为合适,提高了水杨酸苄酯的纯度,可能与二环己基碳二亚胺是酯化反应优良的脱水剂,4-二甲氨基吡啶为,提高水杨酸苄酯的纯度有关。

[0053] 结合实施例3与实施例5水杨酸苄酯的性能检测数据发现,实施例5水杨酸苄酯的甲醇转化率和纯度分别为94.3%和98.9%,均高于实施例3,表明当减压蒸馏在170℃、压力为-0.098MPa条件下进行时较为合适,提高了水杨酸苄酯的纯度,可能与在170-175℃、压力

为-0.997~-0.099MPa条件下进行减压蒸馏,可避免液态有机化合物不稳定,提高了水杨酸苄酯的纯度有关。

[0054] 结合实施例5与实施例6水杨酸苄酯的性能检测数据发现,实施例6水杨酸苄酯的甲醇转化率和纯度分别为95.0%和99.0%,均高于实施例5,表明当蒸馏水洗涤前,经过饱和盐水洗涤后较为合适,提高了水杨酸苄酯的纯度,可能与饱和盐水洗涤更有利于分层,可破坏乳浊液的形成,降低水杨酸苄酯在水层中的溶解度,从而减少洗涤时的损失,提高水杨酸苄酯的纯度有关。

[0055] 结合对比例1-4与实施例1的水杨酸苄酯的性能检测数据发现,苯甲醇和水杨酸甲酯的混合比例、混合液A加至高活化催化剂后的反应条件,高活化催化剂中二丁基氧化锡和4-二甲氨基吡啶的选用,可提高水杨酸苄酯的纯度。

[0056] 本具体实施例仅仅是对本申请的解释,其并不是对本申请的限制,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,但只要在本申请的权利要求范围内都受到专利法的保护。