



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116102480 A

(43) 申请公布日 2023. 05. 12

(21) 申请号 202211578173.2

(22) 申请日 2022.12.09

(71) 申请人 万华化学集团股份有限公司

地址 264006 山东省烟台市经济技术开发区
重庆大街59号

(72) 发明人 沈宏强 张涛 罗朝辉 王嘉辉
张弈宇 薛爱国 杨宗龙

(51) Int.Cl.

C07C 403/14 (2006.01)

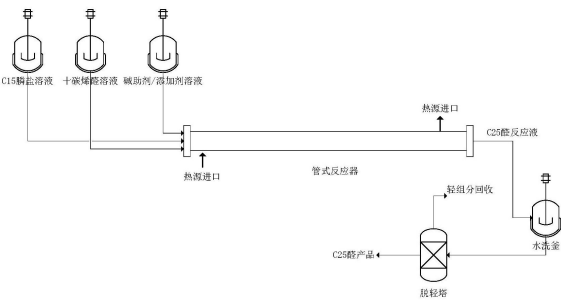
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

一种 β -阿朴-12'-胡萝卜醛的连续制备工艺

(57) 摘要

本发明公开了一种基于管式反应器的 β -阿朴-12'-胡萝卜醛连续制备工艺:以十碳烯醛和 C15 膦盐为原料,碱液作为助剂,焦磷酸盐作为添加剂,采用水平管式反应器,连续生产 β -阿朴-12'-胡萝卜醛;在管式反应器中,可有限避免反应物料的返混现象,明显降低反应副反应的发生,其反应收率 $>95\%$,其副反应杂质 β -胡萝卜素的含量 $<1\%$ 。该工艺可连续、高效、高收率的制备 β -阿朴-12'-胡萝卜醛,产品质量稳定,工艺能耗低。



1. 一种 β -阿朴-12'-胡萝卜醛连续制备方法,其特征在于,包括:
 - (1) 分别配制十碳烯醛溶液、C15膦盐溶液、碱助剂/添加剂混合液;
 - (2) 上述三种溶液进入管式反应器中反应;
 - (3) 水洗:反应液进行水洗;
 - (4) 水洗后的有机相进行脱轻分离,得到 β -阿朴-12'-胡萝卜醛。
2. 根据权利要求1所述的方法,其特征是:用于配制十碳烯醛溶液和C15膦盐溶液的溶剂选自二氯甲烷、三氯甲烷、正己烷、庚烷、甲苯、乙酸乙酯、甲醇、乙醇;
所述十碳烯醛溶液的质量浓度为10-20%;所述C15膦盐溶液的质量浓度为30-60%。
3. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征是:所述碱选自碱金属、碱土金属的碳酸盐及碳酸氢盐中的至少一种,优选碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠、碳酸氢钾中的至少一种,优选的,碱在碱助剂/添加剂混合液中的质量浓度为5-10%。
4. 根据权利要求1-3任一项所述的方法,其特征是:所述添加剂为焦磷酸盐,优选焦磷酸钠、焦磷酸钾中的一种或多种。
5. 根据权利要求1-4任一项所述的方法,其特征是:添加剂和碱的摩尔比为0.01-0.1:1。
6. 根据权利要求1-5任一项所述的方法,其特征是:十碳烯醛与C15膦盐和碱的摩尔比为1:1.0-1.3:1.0-2.0。
7. 根据权利要求1-6任一项所述的方法,其特征是:反应温度为20~40℃,反应停留时间30-50min。
8. 根据权利要求1-7任一项所述的方法,其特征是:水洗温度为20-30℃,时间为10-40分钟。
9. 根据权利要求1-8任一项所述的方法,其特征是:脱轻分离温度为30-110℃,压力为101KPa。

一种 β -阿朴-12'-胡萝卜醛的连续制备工艺

技术领域

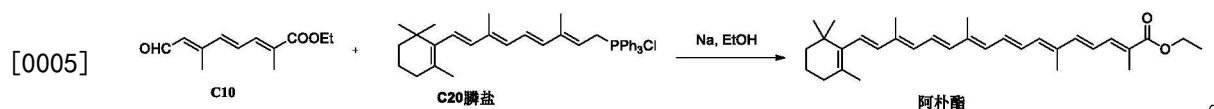
[0001] 本发明涉及有机合成领域,具体的涉及一种 β -阿朴-12'-胡萝卜醛的连续制备方法。

背景技术

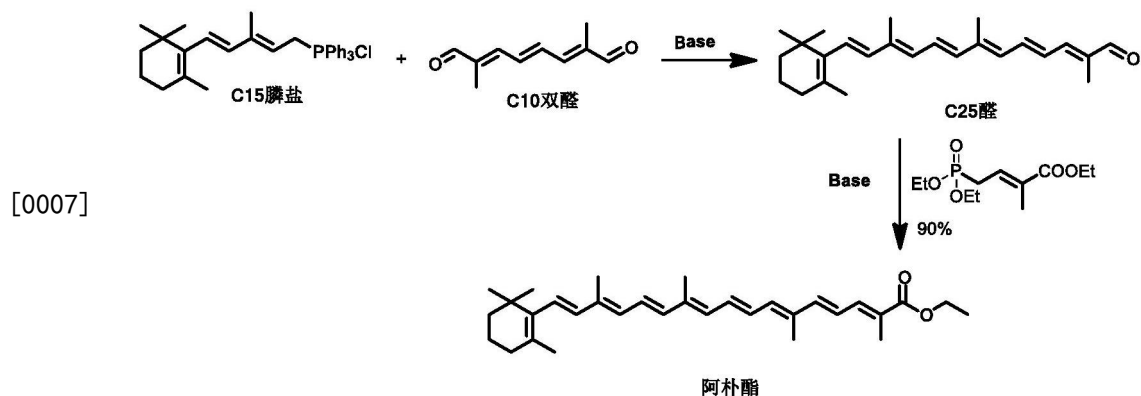
[0002] 阿朴酯是一种高效的类胡萝卜素添加剂,自然界中主要来源是绿色蔬菜、柑橘、胡萝卜、青草、紫花苜蓿等的阿朴胡萝卜素醛的代谢产物,天然存在于玉米和蛋黄中。虽然工业化产品需要用合成的方法生产,但却是一种天然产物等同物,与天然产物一样安全有效。由于其着色效率明显高于万寿菊提取的叶黄素,且不需要像种植万寿菊一样耗费大量的土地和人力,因而具有较好的应用前景。

[0003] 目前,阿朴酯工业化合成路线主要有两种,分别是:1) C20+C10路线;2) C25+C5路线。

[0004] 专利US3989785A报道了C20+C10路线合成阿朴酯,该路线以首先VA为原料合成C20膦盐,然后C20膦盐与十碳醛酯反应合成阿朴酯,该反应收率较低,而且VA价格昂贵,使得该路线工业化可行性较差,



[0006] 专利GB1137429A和US5773635A报道了C25+C5路线合成阿朴酯,该路线主要以C10烯醛和C15膦盐首先合成β-阿朴-12'-胡萝卜醛(C25醛),然后C25醛与C5膦酸酯进行反应合成阿朴酯。该路线为目前工业化常用路线,但是在C25醛合成过程中存在严重的β-胡萝卜素副产品,由于β-胡萝卜素溶解度较差,该副产导致阿朴酯晶体提纯困难,需单独增加C25醛的提纯工艺,导致阿朴酯合成流程复杂,设备和人力投资大大增加,



[0008] 综上所述,如果可以解决在 β -阿朴-12'-胡萝卜醛(C25醛)合成中 β -胡萝卜素的副产问题并提高C25醛收率,那么将大大简化工业化生产过程中操作复杂程度,显著降低原辅料、设备、人工等各方面投资,使得C25+C5路线将更具成本优势,对于阿朴酯工业化生产具有重大意义。

发明内容

[0009] 为解决上述在 β -阿朴-12'-胡萝卜醛(C25醛)合成中 β -胡萝卜素的副产问题,本发明采用的技术方案如下:

[0010] 一种基于管式反应器的 β -阿朴-12'-胡萝卜醛连续制备工艺,所述工艺工序包括配制溶液、反应、水洗、脱轻分离;其工艺连续运行,采用管式反应器,辅助设备包括原料储罐、泵、流量计、水洗釜、脱轻塔等;

[0011] 在一种具体的实施方式中,所述制备工艺包括:

[0012] (1)配制溶液:分别配制十碳烯醛溶液、C15膦盐溶液、碱助剂/添加剂混合液;

[0013] (2)反应:上述三种溶液进入管式反应器中反应;

[0014] (3)水洗:反应液进行水洗;

[0015] (4)脱轻分离:水洗后的有机相进行脱轻分离,得到C25醛。

[0016] 本发明所述的一种基于管式反应器的 β -阿朴-12'-胡萝卜醛连续制备工艺,其中,所述管式反应器为水平管式反应器,其管道为长直管道。

[0017] 本发明所述的一种基于管式反应器的 β -阿朴-12'-胡萝卜醛连续制备工艺,其中,用于配制十碳烯醛溶液和C15膦盐溶液的溶剂为二氯甲烷、三氯甲烷、正己烷、庚烷、甲苯、乙酸乙酯、甲醇、乙醇等有机溶剂的一种或多种;

[0018] 优选的,所述十碳烯醛溶液的质量浓度为10-20%;所述C15膦盐溶液的质量浓度为30-60%。

[0019] 本发明所述的一种基于管式反应器的 β -阿朴-12'-胡萝卜醛连续制备工艺,其中所述碱的种类为碱金属、碱土金属的碳酸盐、碳酸氢盐的一种或多种,如:碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠、碳酸氢钾等;其在碱助剂/添加剂混合液中的质量浓度为5-10%;

[0020] 所述添加剂为焦磷酸钠、焦磷酸钾等焦磷酸盐的一种或多种;添加剂和碱的化学计量为0.01-0.1:1;

[0021] 步骤(2)中,十碳烯醛与C15膦盐和碱的化学计量比为1:1.0-1.3:1.0-2.0;反应温度为20~40℃;反应停留时间30-50min。

[0022] 优选的,十碳烯醛溶液、C15膦盐溶液、碱助剂/添加剂混合液的进料速度比为1:1:1.1-1:1.5:5.0。

[0023] 步骤(3)中,水洗温度为20-30℃,时间为10-40分钟。

[0024] 步骤(4)中,脱轻分离温度30-110℃,脱轻分离压力为101KPa;所得C25醛产品可直接用于阿朴酯的合成。

[0025] 本发明的有益效果在于:

[0026] 以弱碱作为助剂,焦磷酸盐作为添加剂,采用水平管式反应器,连续生产 β -阿朴-12'-胡萝卜醛,可明显降低反应副反应的发生,反应收率 $\geq 95\%$,最终产品中副反应杂质 β -胡萝卜素的含量 $< 1\%$,有效解决反应过程中副产物的问题。

[0027] 该工艺可大大简化工业化生产过程中操作复杂程度,显著降低原辅料、设备、人工等各方面投资,使得C25+C5路线将更具成本优势,对于阿朴酯工业化生产具有重大意义。

附图说明

[0028] 图1是本发明的 β -阿朴-12'-胡萝卜醛连续制备工艺的一种示意图。

具体实施方式

[0029] 下面结合实施例对本发明做详细描述。

[0030] 实施例1

[0031] 预先配制C15膦盐/甲醇溶液(C15膦盐质量浓度为60%，摩尔量5.5mol)加入C15膦盐溶液反应釜；配制十碳烯醛/二氯甲烷溶液(十碳烯醛质量浓度20%，摩尔量5.0mol)加入十碳烯醛溶液反应釜；配制碳酸钠溶液(碳酸钠质量浓度10%，摩尔量10mol，其中含焦磷酸钠26.6g,0.1mol)加入碱液釜；

[0032] 管式反应器温度升至30℃，然后，打开各反应釜进料阀，十碳烯醛溶液进料速度为68g/min，C15膦盐溶液进料速度为76g/min，碳酸钠溶液进料速度为176g/min，连续进料进行反应，反应停留时间为30min，反应液从出口阀进入水洗釜，在30℃下进行水洗，时间为20min；

[0033] 水洗后有机相进入脱轻塔，在温度40-70℃，压力为101KPa条件下进行脱轻得到C25醛产品，经液相测试C25醛为1.72kg，反应收率98% (以十碳烯醛计)，β-胡萝卜素含量为0.43%。

[0034] 实施例2

[0035] 预先配制C15膦盐/乙醇溶液(质量浓度为60%，摩尔量5mol)加入C15膦盐溶液反应釜；配制十碳烯醛/甲苯溶液(质量浓度20%，摩尔量5.0mol)加入十碳烯醛溶液反应釜；配制碳酸钠溶液(质量浓度10%，摩尔量5.5mol，其中含焦磷酸钾181g,0.55mol)加入碱液釜；

[0036] 管式反应器温度升至40℃，然后，打开各反应釜进料阀，十碳烯醛溶液进料速度为68g/min，C15膦盐溶液进料速度为70g/min，碱液进料速度为97g/min，连续进料进行反应，反应停留时间为50min，反应液从出口阀进入水洗釜，在30℃下进行水洗，时间为20min；水洗后有机相进入脱轻塔，在温度70-110℃，压力为101KPa条件下进行脱轻得到C25醛产品，经液相测试C25醛为1.67kg，反应收率95%，β-胡萝卜素含量为0.84%。

[0037] 实施例3

[0038] 预先配制C15膦盐/甲醇溶液(质量浓度为30%，摩尔量6.5mol)加入C15膦盐溶液反应釜；配制十碳烯醛/正己烷溶液(质量浓度10%，摩尔量5.0mol)加入十碳烯醛溶液反应釜；配制碳酸氢钠溶液(质量浓度5%，摩尔量5.5mol，其中含焦磷酸钠145.7g,0.55mol)加入碱液釜；

[0039] 管式反应器温度升至40℃，然后，打开各反应釜进料阀，十碳烯醛溶液进料速度为68g/min，C15膦盐溶液进料速度为90g/min，碱液进料速度为154g/min，连续进料进行反应，反应停留时间为40min，反应液从出口阀进入水洗釜，在30℃下进行水洗，时间为10min；水洗后有机相进入脱轻塔，在温度70-80℃，压力为101KPa条件下进行脱轻得到C25醛产品，经液相测试C25醛为1.68kg，反应收率96%，β-胡萝卜素含量为0.72%。

[0040] 对比例1

[0041] 与实施例1的区别在于，不添加焦磷酸钠。最终测试C25醛为1.47kg，反应收率84%，β-胡萝卜素含量为6%。

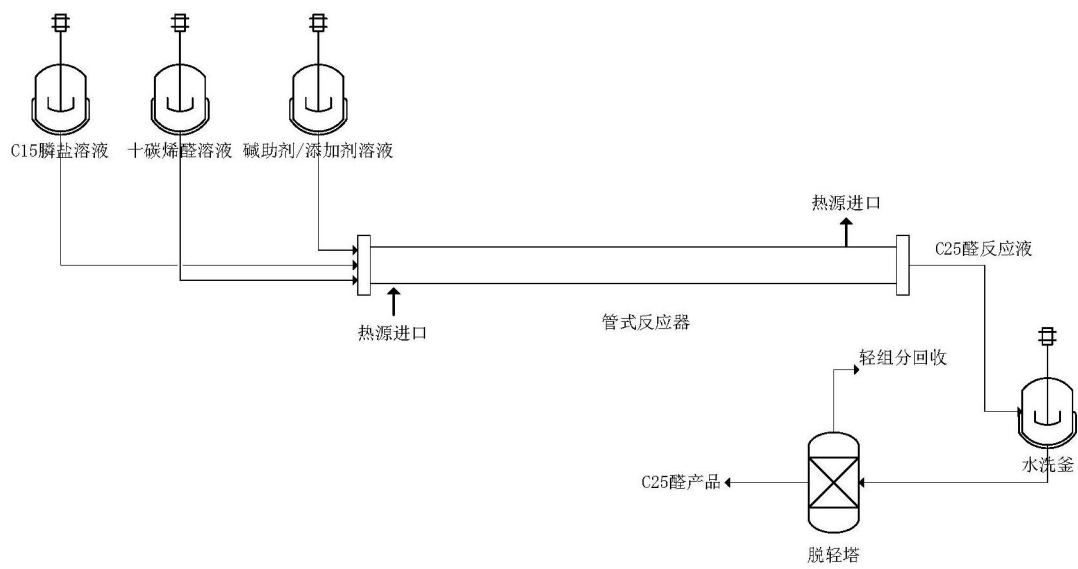


图1