(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 104803958 A
(43)申请公布日 2015.07.29

(21)申请号 201510159723.0

(22)申请日 2015.04.03

(71)申请人 江苏绿源精细化工有限公司
地址 212132 江苏省镇江市镇江新区镇澄路88号

(72)发明人 范忠辉 陈晓龙 林广德 李安

(74)专利代理机构 南京经纬专利商标代理有限公司 32200
代理人 谈敏

(51)Int.Cl.
*C07D 309/10*(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种铃兰吡喃的制备工艺

(57)摘要

本发明属于精细化工技术领域，涉及到铃兰吡喃，尤其涉及一种铃兰吡喃的制备工艺。本发明的技术方案是，将异戊醛和异戊烯醇与酸性催化剂按一定的摩尔比例在一定的温度条件下连续输入喷射式混合反应器进行反应，同时按进料比例连续输出反应混合物的方式来进行铃兰吡喃的制备。本发明使用喷射反应器来进行铃兰吡喃连续化反应的制备合成，相比传统的釜式间歇反应和固定传反应器来说具有更好的传热和传质性，能够有效提高反应效率，采用酸性化合物作为催化剂极大地提高转化率，收率高75~85%，转化率达90%以上；同时在工业化应用过程中因利用高效的喷射反应器，能有效的降低反应单元的硬件设备投资。

CN 104803958 A

1. 一种铃兰吡喃的制备工艺，其特征在于，包括如下步骤：

A. 将异戊烯醇与催化剂加入喷射反应器内，再加入异戊醛，反应温度 10~60℃；循环反应 4~8h，10~30min 全循环一次控制循环量；其中，所述异戊烯醇与异戊醛的摩尔比为 0.5~1:1；催化剂与异戊烯醇的重量比为 1~10:100；反应器压力 0.1~1Mpa；

B. 以 1~5ml/h 速率向喷射反应器连续加入重量比为 1:0.01~0.1 的异戊烯醇和催化剂的混合物，以 2~6ml/h 速率连续加入异戊醛，控制以 3~11ml/h 的速率将混合物出料；

C. 将混合物经溶剂萃取、洗涤，精馏后得到铃兰吡喃，所述溶剂为芳香烃或环烷烃，或将其以任意比例混合后的溶剂。

2. 根据权利要求 1 所述的铃兰吡喃的制备工艺，其特征在于，步骤 A 中反应温度为 20~40℃。

3. 根据权利要求 1 所述的铃兰吡喃的制备工艺，其特征在于，步骤 A 中所述异戊烯醇与异戊醛的摩尔比为 0.7~0.9:1。

4. 根据权利要求 1 所述的铃兰吡喃的制备工艺，其特征在于，步骤 A 中催化剂与异戊烯醇的重量比 5~9:100。

5. 根据权利要求 1 所述的铃兰吡喃的制备工艺，其特征在于，步骤 A 中反应器压力 0.3~0.5MPa。

6. 根据权利要求 1 所述的铃兰吡喃的制备工艺，其特征在于，步骤 C 中所述溶剂为甲苯或环已烷，或将其以任意比例混合的溶剂。

7. 根据前述任一权利要求所述的铃兰吡喃的制备工艺，其特征在于，所述的催化剂为酸性化合物。

8. 根据权利要求 7 所述的铃兰吡喃的制备工艺，其特征在于，所述的催化剂为甲磺酸、硫酸氢钾、对甲苯磺酸、硫酸铁、硫酸镁或氧化铝。

9. 根据权利要求 8 所述的铃兰吡喃的制备工艺，其特征在于，所述的催化剂为对甲苯磺酸。

10. 根据权利要求 9 所述的铃兰吡喃的制备工艺，其特征在于，所述的催化剂为 20% 对甲苯磺酸水溶液。

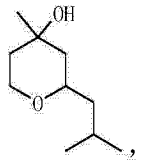
# 一种铃兰吡喃的制备工艺

## 技术领域

[0001] 本发明属于精细化工技术领域，涉及到铃兰吡喃，尤其涉及一种铃兰吡喃的制备工艺。

## 背景技术

[0002] 铃兰吡喃，也叫拂柔撒，化学名为 2-(2- 甲基丙基 )-4- 甲基 -4 氢吡喃 -4- 醇，或 4- 甲基 -2-(2- 甲基丙基 )-2H- 四氢吡喃 -4- 醇，其分子结构式为：

[0003]  具有清新、柔和、天然的花香香气，铃兰花香调。该化合物几乎能应用在所有类型的香水中，可产生优雅、弥散的花香味，且不改变香精本来的香气特征，留香持久，在香水、面霜、爽身粉等日化用品中能稳定存在，是良好的香原料。

[0004] 国内目前并无大规模工业化生产合成铃兰吡喃的报道，国际上瑞士的芬美意 (Firmenich) 公司和德国的巴斯夫 (BadischeAnilin-und-Soda-Fabrik) 公司有能力进行工业化生产。

[0005] 一项由巴斯夫欧洲公司申请的中国专利阐述了 2- 取代的四氢吡喃醇的制备方法，其文献号为 CN102428077。在该方法中，特别涉及相应的通过异戊烯醇与异戊醛反应制备 2- 异丁基 -4- 羟基 -4- 甲基四氢吡喃的方法。

[0006] 专利 JP2007-154069 描述了制备吡喃醇的方法，异戊烯醇与相应的醛在酸性催化剂的水溶液中进行反应，反应温度控制在 0 ～ 100℃，催化剂在 1 ～ 10 重量％的催化剂水溶液浓度下进行，或在 0 ～ 30℃，催化剂在 10 重量％或更高浓度催化剂水溶液浓度下进行，催化剂首选离子交换树脂。

## 发明内容

[0007] 为了更好地进行工业化连续生产，提高铃兰吡喃产率及得率，本发明公开了一种铃兰吡喃的制备工艺。

[0008] 本发明的技术方案是，将异戊醛和异戊烯醇与酸性催化剂按一定的摩尔比例在一定的温度条件下连续输入喷射式混合反应器进行反应，同时按进料比例连续输出反应混合物的方式来进行铃兰吡喃的制备。

[0009] 一种铃兰吡喃的制备工艺，包括如下步骤：

[0010] A、将异戊烯醇与催化剂加入喷射反应器内，再加入异戊醛，反应温度 10 ～ 60℃，优选 20 ～ 40℃；循环反应 4 ～ 8h，10 ～ 30min 全循环一次控制循环量；其中，所述异戊烯醇与异戊醛的摩尔比为 0.5 ～ 1:1，优选 0.7 ～ 0.9:1；催化剂与异戊烯醇的重量比为 1 ～ 10:100，优选 5 ～ 9:100；反应器压力 0.1 ～ 1Mpa，优选 0.3 ～ 0.5MPa；

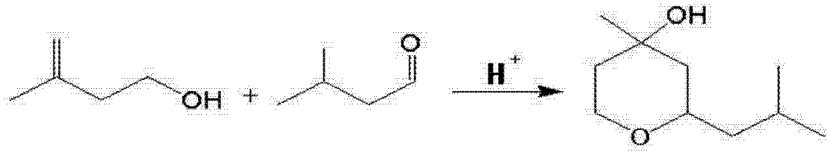
[0011] B、以 1 ～ 5ml/h 速率向喷射反应器连续加入重量比为 1 :0.01 ～ 0.1 的异戊烯醇

和催化剂的混合物，以 2 ～ 6ml/h 速率连续加入异戊醛，控制以 3 ～ 11ml/h 的速率将混合物出料；

[0012] C、将混合物经溶剂萃取、洗涤，精馏后得到铃兰吡喃，所述溶剂为芳香烃或环烷烃，或者将其以任意比例的混合溶剂，如甲苯、环己烷。

[0013] 本发明所述的催化剂为酸性化合物，如甲磺酸、硫酸氢钾、对甲苯磺酸、硫酸铁、硫酸镁、氧化铝，优选对甲苯磺酸，更优选 20％对甲苯磺酸水溶液。

[0014] 本发明的反应方程如下：

[0015] 


[0016] 本发明采用酸性化合物作为催化剂，利用高效的喷射反应器作为反应装置，制备产物收率高达 75 ～ 85％，转化率在 90％以上。

[0017] 本发明所用反应物原料及喷射反应器，均为市售。

[0018] 有益效果

[0019] 本发明使用喷射反应器来进行铃兰吡喃连续化反应的制备合成，相比传统的釜式间歇反应和固定传反应器来说具有更好的传热和传质性，能够有效提高反应效率，采用酸性化合物作为催化剂极大地提高转化率，收率高 75 ～ 85％，转化率达 90％以上；同时在工业化应用过程中因利用高效的喷射反应器，能有效的降低反应单元的硬件设备投资。

## 具体实施方式

[0020] 下面结合实例对本发明进行详细说明，以使本领域技术人员更好地理解本发明，但本发明并不局限于以下实例。

[0021] 实施例 1

[0022] 向 1L 喷射反应器内投入 344.52g 异戊烯醇和 20％对甲苯磺酸溶液 17g（异戊烯醇和对甲苯磺酸重量比 1:0.05），再投入异戊醛 378.97g（异戊烯醇与异戊醛摩尔比 1:1.1），控制反应温度 25℃下循环反应 2h，循环量控制 9L/h，2h 后控制向喷射反应器以 35.6ml/h 连续加入摩尔比为 1 :0.005 的异戊烯醇和 20％对甲苯磺酸混合物，以 41.4ml/h 连续加入异戊醛，控制以 77ml/h 向外连续出料，取样气相色谱法检测出混合料中铃兰吡喃收率为 85％，得出其转化率为 91％。

[0023] 实施例 2

[0024] 向 1L 喷射反应器内投入 301.45g 异戊烯醇和 20％对甲苯磺酸溶液 15g（异戊烯醇和对甲苯磺酸重量比 1:0.05），再投入异戊醛 452.18g（异戊烯醇与异戊醛摩尔比 1:1.5），控制反应温度 40℃下循环反应 2h，循环量控制 9L/h，2h 后控制向喷射反应器以 30.5ml/h 连续加入摩尔比为 1 :0.005 的异戊烯醇和 20％对甲苯磺酸混合物，以 48.5ml/h 连续加入异戊醛，控制以 79ml/h 向外连续出料，取样气相色谱法检测出混合料中铃兰吡喃总收率为 80％，得出其转化率为 93％。

[0025] 实施例 3

[0026] 向 1L 喷射反应器内投入 344.52g 异戊烯醇和 20％对甲苯磺酸溶液 34.4g（异戊烯

醇和对甲苯磺酸重量比 1:0.1)，再投入异戊醛 413.42g(异戊烯醇与异戊醛摩尔比 1:1.2)，控制反应温度 25℃下循环反应 2h，循环量控制 9L/h，2h 后控制向喷射反应器以 35.5ml/h 连续加入摩尔比为 1 :0.01 的异戊烯醇和 20％对甲苯磺酸混合物，以 45.2ml/h 连续加入异戊醛，控制以 81ml/h 向外连续出料，取样气相色谱法检测出混合料中铃兰吡喃总收率为 78％，得出其转化率为 93％。

[0027] 实施例 4

[0028] 向 1L 喷射反应器内投入 215.33g 异戊烯醇和 20％对甲苯磺酸溶液 21.5g(异戊烯醇和对甲苯磺酸重量比 1:0.1)，再投入异戊醛 430.56g(异戊烯醇与异戊醛摩尔比 1:2)，控制反应温度 40℃下循环反应 2h，循环量控制 9L/h，2h 后控制向喷射反应器以 25.6ml/h 连续加入摩尔比为 1 :0.01 的异戊烯醇和 20％对甲苯磺酸混合物，以 53.8ml/h 连续加入异戊醛，控制以 79.5ml/h 向外连续出料，取样气相色谱法检测出混合料中铃兰吡喃总收率为 68％，得出其转化率为 95％。

[0029] 实施例 5

[0030] 向 1L 喷射反应器内投入 344.52g 异戊烯醇和甲磺酸 17g(异戊烯醇和甲磺酸重量比 1:0.05)，再投入异戊醛 378.97g(异戊烯醇与异戊醛摩尔比 1:1.1)，控制反应温度 25℃下循环反应 2h，循环量控制 9L/h，2h 后控制向喷射反应器以 35.6ml/h 连续加入摩尔比为 1 :0.005 的异戊烯醇和甲磺酸混合物，以 41.4ml/h 连续加入异戊醛，控制以 77ml/h 向外连续出料，取样气相色谱法检测出混合料中铃兰吡喃收率为 85％，得出其转化率为 88％。

[0031] 实施例 6

[0032] 向 1L 喷射反应器内投入 344.52g 异戊烯醇和硫酸氢钾 17g(异戊烯醇和硫酸氢钾重量比 1:0.05)，再投入异戊醛 378.97g(异戊烯醇与异戊醛摩尔比 1:1.1)，控制反应温度 25℃下循环反应 2h，循环量控制 9L/h，2h 后控制向喷射反应器以 35.6ml/h 连续加入摩尔比为 1 :0.005 的异戊烯醇和硫酸氢钾混合物，以 41.4ml/h 连续加入异戊醛，控制以 77ml/h 向外连续出料，取样气相色谱法检测出混合料中铃兰吡喃收率为 75％，得出其转化率为 80％。

[0033] 实施例 7

[0034] 向 1L 喷射反应器内投入 344.52g 异戊烯醇和硫酸铁 17g(异戊烯醇和硫酸铁重量比 1:0.05)，再投入异戊醛 378.97g(异戊烯醇与异戊醛摩尔比 1:1.1)，控制反应温度 25℃下循环反应 2h，循环量控制 9L/h，2h 后控制向喷射反应器以 35.6ml/h 连续加入摩尔比为 1 :0.005 的异戊烯醇和硫酸铁混合物，以 41.4ml/h 连续加入异戊醛，控制以 77ml/h 向外连续出料，取样气相色谱法检测出混合料中铃兰吡喃收率为 87％，得出其转化率为 60％。

[0035] 实施例 8

[0036] 向 1L 喷射反应器内投入 344.52g 异戊烯醇和硫酸镁溶液 17g(异戊烯醇和硫酸镁重量比 1:0.05)，再投入异戊醛 378.97g(异戊烯醇与异戊醛摩尔比 1:1.1)，控制反应温度 25℃下循环反应 2h，循环量控制 9L/h，2h 后控制向喷射反应器以 35.6ml/h 连续加入摩尔比为 1 :0.005 的异戊烯醇和硫酸镁混合物，以 41.4ml/h 连续加入异戊醛，控制以 77ml/h 向外连续出料，取样气相色谱法检测出混合料中铃兰吡喃收率为 89％，得出其转化率为 55％。

[0037] 实施例 9

[0038] 向 1L 喷射反应器内投入 344.52g 异戊烯醇和氧化铝溶液 17g(异戊烯醇和氧化铝

重量比 1:0.05)，再投入异戊醛 378.97g( 异戊烯醇与异戊醛摩尔比 1:1.1)，控制反应温度 25℃下循环反应 2h，循环量控制 9L/h，2h 后控制向喷射反应器以 35.6ml/h 连续加入摩尔比为 1 :0.005 的异戊烯醇和氧化铝混合物，以 41.4ml/h 连续加入异戊醛，控制以 77ml/h 向外连续出料，取样气相色谱法检测出混合料中铃兰吡喃收率为 88％，得出其转化率为 57％。

[0039] 以上所述仅为本发明的实施例，并非因此限制本发明的专利范围，凡是利用本发明说明书所作的等效结构或等效流程变换，或直接或间接运用在其他相关的技术领域，均同理包括在本发明的专利保护范围内。