



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104341286 B

(45) 授权公告日 2016. 07. 06

(21) 申请号 201410543416. 8

(22) 申请日 2014. 10. 14

(73) 专利权人 鞍钢附属企业公司化工厂

地址 114031 辽宁省鞍山市立山区通山街环山路 51 甲

(72) 发明人 李世宏 陈凤玉 许永波 周雪冰
董宁宁 杨宝昌 李蕙辰 宋铭轩
王超 吴敌 张联政

(74) 专利代理机构 鞍山嘉讯科技专利事务所
21224

代理人 张群

(51) Int. Cl.

C07C 49/675(2006. 01)

C07C 45/36(2006. 01)

审查员 张亚红

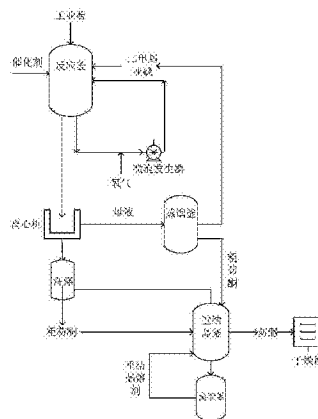
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

9- 芴酮的合成工艺

(57) 摘要

本发明涉及 9- 芴酮的合成工艺,以工业芴为原料,以氢氧化钠为催化剂,以二甲基亚砜为溶剂,物料进入反应釜内加热溶解,经过反应釜外循环,通过微泡发生器回到反应釜内反应,反应后的物料经冷却结晶、分离、洗涤、重结晶获得芴酮;本发明溶剂选用非苯系、吡啶类溶剂,低毒环保;催化剂采用工业常用催化剂,廉价易得,优化了生产工艺,大大降低了催化剂和溶剂的使用量,溶剂可以回收,实现重复使用;本发明反应条件温和、反应设备简单、有效、反应充分、速率快、芴酮产率高,纯度均大于 99% 以上,且产率可以达到 85% 以上。



1.9-茛酮的合成工艺,以工业茛为原料,以氢氧化钠为催化剂,以二甲基亚砷为溶剂,其特征在于,物料进入反应釜内加热溶解,经过反应釜外循环,通过微泡发生器回到反应釜内反应,反应后的物料经冷却结晶、分离、洗涤、重结晶获得茛酮;具体步骤如下:

1)在反应釜内,将工业茛在40~80℃温度下溶解于二甲基亚砷溶剂中,加入催化剂氢氧化钠,常压下在反应釜内进行搅拌,至完全溶解;

2)与反应釜相连的循环管路开始通入氧气进行氧化,反应釜底流出的物料与氧气一起通过循环管路上的微泡发生器返回到反应釜内反应,微泡发生器,利用气、液混合过程把气体粉碎成气泡,使气体与液体充分溶解,高速旋转的泵叶轮将液体与气体混合搅拌;

3)反应结束后,将物料冷却结晶,通过离心机分离晶体及母液;

4)将步骤3的晶体进行水洗之后得到粗茛酮;

5)将步骤3的母液通过蒸馏釜进行减压蒸馏处理,蒸馏釜顶为回收二甲基亚砷,釜底为粗茛酮;

6)将步骤4和步骤5的粗茛酮,进行重结晶处理,得到茛酮,再经干燥得成品9-茛酮。

2.根据权利要求1所述的9-茛酮的合成工艺,其特征在于,所述的通入氧气的流量为 $0.04\text{m}^3/\text{h}\sim 1\text{m}^3/\text{h}$,氧化时间为1~5小时。

3.根据权利要求1所述的9-茛酮的合成工艺,其特征在于,所述的物料的质量比为茛:二甲基亚砷:氢氧化钠=1:0.8~4:0.01~0.1。

4.根据权利要求1所述的9-茛酮的合成工艺,其特征在于,所述的成品9-茛酮纯度>99%,9-茛酮产率>85%。

9-茛酮的合成工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及一种芳香化合物的合成方法,具体涉及一种9-茛酮的合成方法。

背景技术

[0002] 9-茛酮,别名次联苯甲酮,分子式 $C_{13}H_8O$,呈黄色斜方结晶体,熔点 $84^{\circ}C$,沸点 $341.5^{\circ}C$,是一种重要的精细化工原料,常作为合成的中间体材料,在医药、染料、农业、化工、塑料工业和光导材料领域有及其重要的应用。合成茛酮的原料工业茛也是煤焦油的重要组成部分,占煤焦油总量的 $1\% \sim 2\%$,而且茛自身价格低廉,随着企业间市场竞争的加剧,商家对茛纯度的要求越来越高,从煤焦油中分离出来的粗茛已不能满足要求,如果对其进行深度提纯,生产成本过高,会影响企业发展。因此,从这个角度考虑,以来自煤焦油的含量 $\geq 99.5\%$ 的茛为起始原料开发的高附加值的茛的下游产品,势在必行。近年来,随着材料科学的发展,茛酮被广泛应用于有机高分子和光电材料的合成领域,最典型的例子是双酚茛的制造。茛酮还可以被用于制造重要的光学材料硝基茛酮、医药中间体合成多种药物。随着茛酮应用领域的扩大和研究的深入,国内外市场对我同的需求量逐年增加,因此对茛酮的生产技术的研究十分重要。

[0003] 目前茛酮制备工艺主要有三种主要方法:气相氧化法、液相氧化法和空气液相氧化法。

[0004] 空气液相氧化法主要合成工艺有:

[0005] 1、以氢氧化钾为催化剂,在二甲基亚砷中加入茛,经过空气氧化后得到粗茛酮或使用四氢呋喃为溶剂,氢氧化钾为催化剂方法生产茛酮;以上的这种方法使用的碱多为氢氧化钾,其价格昂贵,而且四氢呋喃沸点低,回收率低,且水洗过程与水混溶,引入大量废水,难以处理;

[0006] 2、使用苯系溶剂溶解物,氢氧化钠为催化剂,加入季铵盐作为相转移催化剂,在接近溶解沸点附近的较高温度下鼓入空气进行氧化可以得到茛酮;该反应缺点是在不加水的情况下,季铵盐难发挥相转移催化剂作用,甲苯毒性大、反应温度高,溶剂损失大;

[0007] 3、采用吡啶为溶剂进行溶解,反应不需要加入相转移催化剂,反应温度高于 $110^{\circ}C$,反应时间而且吡啶有恶臭,对环境污染大;

[0008] 现有的制取茛酮的设备投资大、占地大、反应釜结构复杂,成品纯度低。

发明内容

[0009] 本发明所要解决的技术问题是克服现有技术的不足,提供一种9-茛酮的合成工艺,利用的是微气泡原理,具有生产流程和操作简单的特点,有效节省人力、物力及动力消耗。

[0010] 为实现上述目的,本发明采用以下技术方案实现:

[0011] 9-茛酮的合成工艺,以工业茛为原料,以氢氧化钠为催化剂,以二甲基亚砷为溶剂,物料进入反应釜内加热溶解,经过反应釜外循环,通过微泡发生器回到反应釜内反应,

反应后的物料经冷却结晶、分离、洗涤、重结晶获得茆酮；具体步骤如下：

[0012] 1)在反应釜内，将工业茆在40~80℃温度下溶解于二甲基亚砷溶剂中，加入催化剂氢氧化钠，常压下在反应釜内进行搅拌，至完全溶解；

[0013] 2)与反应釜相连的循环管路开始通入氧气进行氧化，反应釜底流出的物料与氧气一起通过循环管路上的微泡发生器返回到反应釜内反应，微泡发生器，利用气、液混合过程把气体粉碎成气泡，使气体与液体充分溶解，高速旋转的泵叶轮将液体与气体混合搅拌；

[0014] 3)反应结束后，将物料冷却结晶，通过离心机分离结晶体及母液；

[0015] 4)将步骤3的结晶体进行水洗之后得到粗茆酮；

[0016] 5)将步骤3的母液通过蒸馏釜进行减压蒸馏处理，蒸馏釜顶为回收二甲基亚砷，釜底为粗茆酮；

[0017] 6)将步骤4和步骤5的粗茆酮，进行重结晶处理，得到茆酮，再经干燥得成品9-茆酮。

[0018] 所述的通入氧气的流量为0.04m³/h~1m³/h，氧化时间为1~5小时。

[0019] 所述的物料的质量比为茆：二甲基亚砷：氢氧化钠=1:0.8~4:0.01~0.1。

[0020] 所述的成品9-茆酮纯度>99%，9-茆酮产率>85%。

[0021] 与现有的技术相比，本发明的有益效果是：

[0022] 本发明溶剂选用非苯系、吡啶类溶剂，低毒环保；催化剂采用工业常用催化剂，廉价易得，优化了生产工艺，大大降低了催化剂和溶剂的使用量，溶剂可以回收，实现重复使用；

[0023] 本发明设备采用微泡发生器，利用剪切接触发泡原理：即利用气、液混合过程把气体粉碎成气泡，使气体与液体充分溶解。微泡发生器的吸入口可以利用负压作用吸入气体，所以无需采用空气压缩机和大气喷射器。高速旋转的泵叶轮将液体与气体混合搅拌，所以无需搅拌器和混合器。由于微泡发生器内的加压混合，气体与液体充分溶解，溶解效率可达80~100%。所以无需大型加压溶气罐或昂贵的反应塔即可制取高度溶解液。一台微泡发生器即可进行气液吸引、混合、溶解。因此，本发明既可以简化制取装置、节省场地、也可以大幅降低投资、节省运行成本及维护费用。

[0024] 本发明反应条件温和、反应设备简单、有效、反应充分、速率快、茆酮产率高，纯度均大于99%以上，且产率可以达到85%以上。

附图说明

[0025] 图1为本发明9-茆酮的合成工艺的流程图。

具体实施方式

[0026] 下面结合实施例对本发明进一步说明：

[0027] 实施例1

[0028] 9-茆酮的合成工艺，以工业茆为原料，以氢氧化钠为催化剂，以二甲基亚砷为溶剂，物料进入反应釜内加热溶解，经过反应釜外循环，通过微泡发生器回到反应釜内反应，反应后的物料经冷却结晶、分离、洗涤、重结晶获得茆酮；具体步骤如下：

[0029] 1)在100L反应釜内投入2kg工业茆、2.2kg二甲基亚砷和0.025kg氢氧化钠，设定温

度为40℃,常压下进行搅拌,加热溶解;

[0030] 2)与反应釜相连的循环管路开始通入氧气进行氧化,反应釜底流出的物料与氧气一起通过循环管路上的微泡发生器返回到反应釜内反应,氧气流量为0.08m³/h,氧化时间3小时;

[0031] 3)反应结束后,将物料冷却结晶,通过离心机分离结晶体及母液;

[0032] 4)将步骤3的结晶体在带搅拌器的洗涤容器内进行洗涤,水洗之后得到纯度为98%以上的粗茚酮;

[0033] 5)将步骤3的母液通过蒸馏釜内夹套油浴循环加热进行减压蒸馏处理,蒸馏釜顶为回收的二甲基亚砜,回收的二甲基亚砜从管路返回到反应釜,实现重复利用,釜底为纯度98%以上的粗茚酮;

[0034] 6)将步骤4和步骤5的粗茚酮,在重结晶釜内加入重结晶溶剂进行重结晶处理,得到茚酮,再经干燥得纯度达99%的成品9-茚酮(工艺流程见附图1)。

[0035] 实施例2

[0036] 9-茚酮的合成工艺,以工业茚为原料,以氢氧化钠为催化剂,以二甲基亚砜为溶剂,物料进入反应釜内加热溶解,经过反应釜外循环,通过微泡发生器回到反应釜内反应,反应后的物料经冷却结晶、分离、洗涤、重结晶获得茚酮;具体步骤如下:

[0037] 1)在100L反应釜内投入2kg工业茚、8kg二甲基亚砜和0.2kg氢氧化钠,设定温度为80℃,常压下进行搅拌,加热溶解;

[0038] 2)与反应釜相连的循环管路开始通入氧气进行氧化,反应釜底流出的物料与氧气一起通过循环管路上的微泡发生器返回到反应釜内反应,氧气流量为1m³/h,氧化时间4小时;

[0039] 3)反应结束后,将物料冷却结晶,通过离心机分离结晶体及母液;

[0040] 4)将步骤3的结晶体在带搅拌器的洗涤容器内进行洗涤,水洗之后得到纯度为98%以上的粗茚酮;

[0041] 5)将步骤3的母液通过蒸馏釜内夹套油浴循环加热进行减压蒸馏处理,蒸馏釜顶为回收的二甲基亚砜,回收的二甲基亚砜从管路返回到反应釜,实现重复利用,釜底为纯度98%以上的粗茚酮;

[0042] 6)将步骤4和步骤5的粗茚酮,在重结晶釜内加入重结晶溶剂进行重结晶处理,得到茚酮,再经干燥得纯度达99%的成品9-茚酮。

[0043] 上面所述仅是本发明的基本原理,并非对本发明作任何限制,凡是依据本发明对其进行等同变化和修饰,均在本专利技术保护方案的范畴之内。

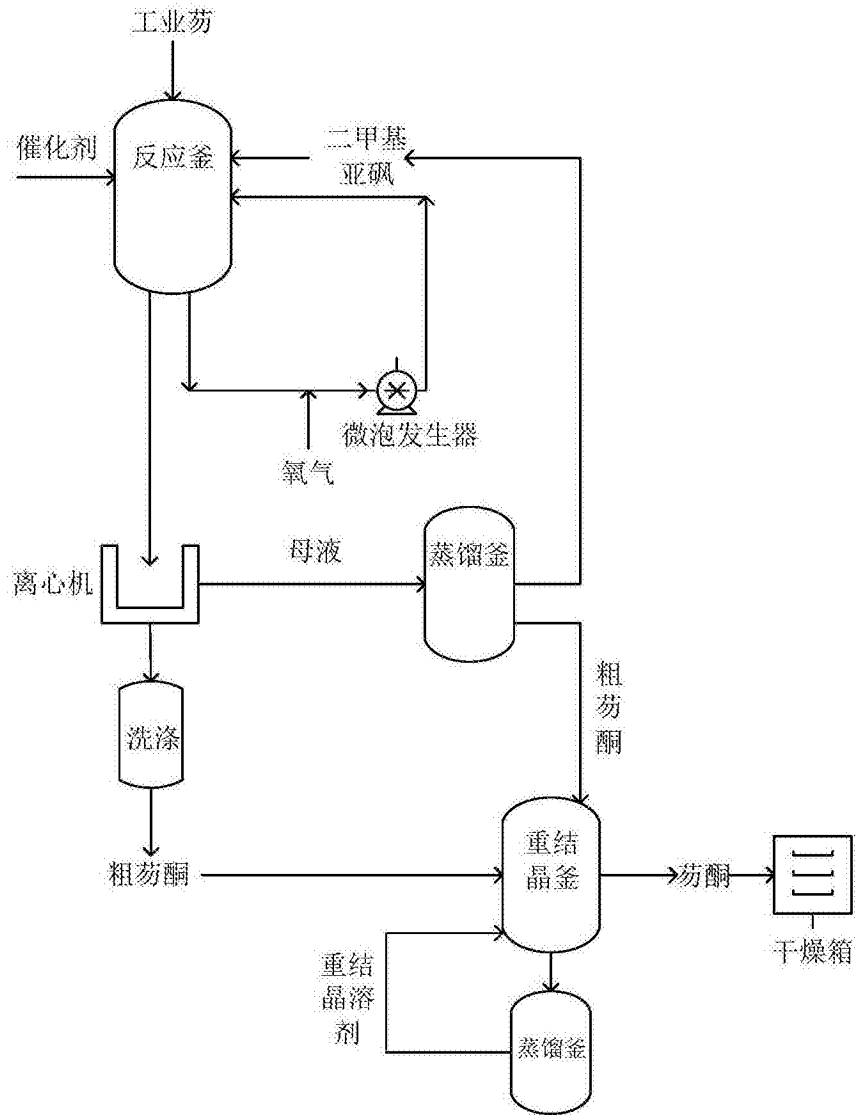


图1