



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116621682 A

(43) 申请公布日 2023. 08. 22

(21) 申请号 202310596450.0

(22) 申请日 2023.05.25

(71) 申请人 山东新和成维生素有限公司

地址 261108 山东省潍坊市滨海经济技术
开发区临港西路00887号

申请人 新昌新和成维生素有限公司
浙江新和成股份有限公司

(72) 发明人 张谦 乔胜超 马莉 郑思敏
王玉岗 高凤 杨朋凯 梁少平

(74) 专利代理机构 苏州创元专利商标事务所有
限公司 32103

专利代理师 向亚兰

(51) Int. Cl.

C07C 45/34 (2006.01)

C07C 49/603 (2006.01)

权利要求书1页 说明书9页 附图2页

(54) 发明名称

一种4-氧代异佛尔酮的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种4-氧代异佛尔酮的制备方法,该方法通过氧化 β -异佛尔酮制备4-氧代异佛尔酮,分别提供用于容纳反应体系的反应相腔室、用于缓存混合气且与反应相腔室连通的气相腔室、用于连接反应相腔室的下部与气相腔室的连接通道,气相腔室、连接通道和反应相腔室构成气体循环通道;反应体系包含有机碱、催化体系和 β -异佛尔酮,催化体系包含铜离子、酸和水,混合气包含氧气;在氧化过程中,混合气通过连接通道从反应相腔室的下部进入反应体系,部分或全部氧气参与反应,未参与反应的气体回到气相腔室,通过向气相腔室补充新的氧气以控制其压力处于预设值;本发明在具有较高转化率和选择性的基础上兼具制备过程中无尾气外排,且操作简单。

1. 一种4-氧代异佛尔酮的制备方法,该方法通过氧化 β -异佛尔酮制备4-氧代异佛尔酮,其特征在于:

分别提供用于容纳反应体系的反应相腔室、用于缓存混合气且与所述反应相腔室连通的气相腔室、用于连接所述反应相腔室的下部与所述气相腔室的连接通道;

所述反应体系包含有机碱、催化体系和 β -异佛尔酮,所述催化体系包含铜离子、酸和水;

所述混合气包含氧气;以体积百分含量计,所述混合气中氧气的含量为2%-15%;

在氧化 β -异佛尔酮的过程中,所述混合气通过所述连接通道从所述反应相腔室的下部进入所述反应体系中,部分或全部氧气参与反应,未参与反应的气体回到所述气相腔室,通过向所述气相腔室补充新的氧气以控制所述气相腔室内的压力处于压力预设值。

2. 根据权利要求1所述的4-氧代异佛尔酮的制备方法,其特征在于:所述催化体系通过将铜盐、有机酸和/或无机酸分散在水中形成。

3. 根据权利要求2所述的4-氧代异佛尔酮的制备方法,其特征在于:所述铜盐为选自醋酸铜、硝酸铜、硫酸铜、氯化铜中的一种或多种的组合;和/或,所述有机酸和/或无机酸为选自醋酸、硫酸、盐酸、硝酸中的一种或多种的组合。

4. 根据权利要求3所述的4-氧代异佛尔酮的制备方法,其特征在于:所述催化体系包括醋酸铜、醋酸和水;或,所述催化体系包括醋酸铜、硝酸和水;或,所述催化体系包括醋酸铜、盐酸和水;或,所述催化体系包括硫酸铜、醋酸和水。

5. 根据权利要求2-4中任一项权利要求所述的4-氧代异佛尔酮的制备方法,其特征在于:以质量百分含量计,所述催化体系中,所述铜盐的含量为0.1%-2.0%,所述有机酸和/或无机酸的含量为10%-50%。

6. 根据权利要求1-4中任一项权利要求所述的4-氧代异佛尔酮的制备方法,其特征在于:所述催化体系与所述 β -异佛尔酮的投料质量比为0.01-0.05:1。

7. 根据权利要求1所述的4-氧代异佛尔酮的制备方法,其特征在于:所述连接通道的两端分别与所述反应相腔室的下部的底部、所述气相腔室的上部连通;

和/或,所述气相腔室的上部设置有氧气进口,所述氧气进口、所述气相腔室的与所述连接通道连通的连接处分别位于所述气相腔室的相对两侧;

和/或,氧化 β -异佛尔酮的过程借助于形成有容腔的反应容器实现,所述反应相腔室、所述气相腔室一体成型构成所述容腔。

8. 根据权利要求1所述的4-氧代异佛尔酮的制备方法,其特征在于:提供部分设置于所述反应相腔室的内部的底部的剪切机构,所述剪切机构的中心线与所述反应相腔室的中心线重合,所述反应相腔室上用于通入所述混合气的进气口正对所述剪切机构;和/或,在所述连接通道上设置控制所述混合气的流量大小的控制器,所述控制器包括压力风机。

9. 根据权利要求1所述的4-氧代异佛尔酮的制备方法,其特征在于:所述压力预设值为表压100-3000Pa;和/或,在氧化 β -异佛尔酮的过程中,控制反应温度为30-50 $^{\circ}$ C。

10. 根据权利要求1所述的4-氧代异佛尔酮的制备方法,其特征在于:所述有机碱为选自吡啶、2-甲基吡啶、3-甲基吡啶、4-甲基吡啶中的一种或多种的组合;和/或,所述有机碱与所述 β -异佛尔酮的投料质量比为0.5-2.5:1。

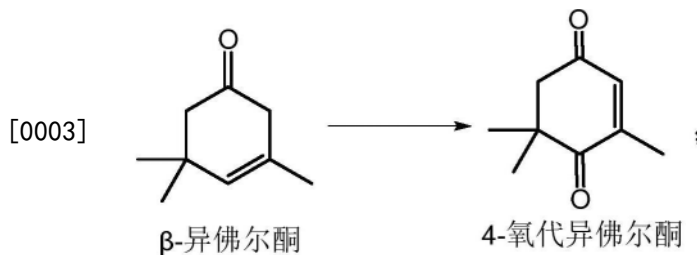
一种4-氧代异佛尔酮的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及有机合成技术领域,具体涉及一种4-氧代异佛尔酮的制备方法。

背景技术

[0002] 4-氧代异佛尔酮(又称茶香酮,简称KIP),是一种重要的化工中间体。目前最常用的制备方法是以前-异佛尔酮为原料,在催化剂存在下,经氧气、包含氧气的混合气或过氧化氢氧化生成4-氧代异佛尔酮,反应式如下:



[0004] 但是实践发现,上述工艺仍然还存在着如下问题:

[0005] 1、使用氧气、包含氧气的混合气进行氧化时,例如CN113429271A、CN1865210A,需要持续不断地通入大量氧气或者混合气,造成大量的尾气生成,而且容易在外排尾气的过程中带出有机物质,进而腐蚀设备或者污染环境等;

[0006] 2、使用过氧化氢进行氧化时,例如CN111777497B、CN108440262B,一方面,过氧化氢在保存和运输方面存在明显的安全性问题,另一方面,基本均需要采用滴加的方式加入过氧化氢水溶液(即双氧水),容易产生局部浓度过高的现象,并且不利于工业化应用;

[0007] 3、配套使用的催化剂不易获得且制备复杂,例如CN1100075894B、CN111269949B、CN108440262B等。

发明内容

[0008] 本发明的目的是克服现有技术中的一个或多个不足,提供一种改进的在具有较高转化率和选择性的基础上兼制备过程中无尾气外排的4-氧代异佛尔酮的制备方法。

[0009] 为达到上述目的,本发明采用的技术方案是:一种4-氧代异佛尔酮的制备方法,该方法通过氧化β-异佛尔酮制备4-氧代异佛尔酮,其中:

[0010] 分别提供用于容纳反应体系的反应相腔室、用于缓存混合气且与所述反应相腔室连通的气相腔室、用于连接所述反应相腔室的下部与所述气相腔室的连接通道;

[0011] 所述反应体系包含有机碱、催化体系和β-异佛尔酮,所述催化体系包含铜离子、酸和水;

[0012] 所述混合气包含氧气;以体积百分含量计,所述混合气中氧气的含量为2%-15%;

[0013] 在氧化β-异佛尔酮的过程中,所述混合气通过所述连接通道从所述反应相腔室的下部进入所述反应体系中,部分或全部氧气参与反应,未参与反应的气体回到所述气相腔室,通过向所述气相腔室补充新的氧气以控制所述气相腔室内的压力处于压力预设值。

[0014] 在本发明的一些实施方式中,所述混合气还包括掺混气,所述掺混气可以是氮气、

氩气等。

[0015] 在本发明的一些实施方式中,所述气相腔室、所述连接通道和所述反应相腔室构成气体循环通道。

[0016] 根据本发明的一些优选且具体的方面,所述催化体系通过将铜盐、有机酸和/或无机酸分散在水中形成。

[0017] 根据本发明的一些优选方面,所述铜盐为选自醋酸铜、硝酸铜、硫酸铜、氯化铜中的一种或多种的组合。

[0018] 根据本发明的一些优选方面,所述有机酸和/或无机酸为选自醋酸、硫酸、盐酸、硝酸中的一种或多种的组合。

[0019] 根据本发明的一个具体方面,所述催化体系包括醋酸铜、醋酸和水。

[0020] 根据本发明的一个具体方面,所述催化体系包括醋酸铜、硝酸和水。

[0021] 根据本发明的一个具体方面,所述催化体系包括醋酸铜、盐酸和水。

[0022] 根据本发明的一个具体方面,所述催化体系包括硫酸铜、醋酸和水。

[0023] 根据本发明的一些优选方面,以质量百分含量计,所述催化体系中,所述铜盐的含量为0.1%-2.0%,所述有机酸和/或无机酸的含量为10%-50%。

[0024] 在本发明的一些实施方式中,以质量百分含量计,所述催化体系中,所述铜盐的含量包括但不限于可以为0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%、0.6%、0.8%、1.0%、1.2%、1.4%、1.5%、1.6%、1.8%、2.0%等。

[0025] 在本发明的一些实施方式中,以质量百分含量计,所述催化体系中,所述有机酸和/或无机酸的含量包括但不限于可以为10%、12%、15%、16%、18%、20%、21%、22%、24%、25%、26%、28%、30%、32%、33%、35%、36%、38%、40%、41%、42%、43%、45%、48%、50%等。

[0026] 在本发明的一些实施方式中,以质量百分含量计,所述催化体系中,所述铜盐的含量为0.4%-1.2%,所述有机酸和/或无机酸的含量为12%-35%。

[0027] 根据本发明的一些优选方面,所述催化体系与所述 β -异佛尔酮的投料质量比为0.01-0.05:1。

[0028] 根据本发明的一些优选方面,所述连接通道的两端分别与所述反应相腔室的下部的底部、所述气相腔室的上部连通。

[0029] 根据本发明的一些优选方面,所述气相腔室的上部设置有氧气进口,所述氧气进口、所述气相腔室的与所述连接通道连通的连接处分别位于所述气相腔室的相对两侧。

[0030] 根据本发明的一些优选方面,氧化 β -异佛尔酮的过程借助于形成有容腔的反应容器实现,所述反应相腔室、所述气相腔室一体成型构成所述容腔。

[0031] 根据本发明的一些优选方面,提供部分设置于所述反应相腔室的内部的底部的剪切机构,所述剪切机构的中心线与所述反应相腔室的中心线重合,所述反应相腔室上用于通入所述混合气的进气口正对所述剪切机构。上述设置可以使得混合气在进入反应体系之时,能够迅速随着反应体系一起被剪切机构强烈分散,能够在剪切机构的高速带动下甩向各个方向并发生相互碰撞分散,达到将液流和气流一起快速分散的目的,并且由于反应体系液流的量远大于刚通入进去的混合气中的氧气的流量,实现了快速且均匀地将氧气分散在液相中的目的。

[0032] 在本发明的一些实施方式中,所述剪切机构优选采用具有强烈分散、混匀能力的机构,例如可以是定转子剪切机构等等。

[0033] 根据本发明的一些优选方面,在所述连接通道上设置控制所述混合气的流量大小的控制器,所述控制器包括但不限于采用压力风机,通过压力风机的变频电机可以控制气相腔室的混合气经连接通道进入反应相腔室的气体量,增加了控制反应速度的手段;当反应相腔室体积很大时,通过调整压力风机的风量可以将风量调整到最适合反应的状态。当然,在其它一些实施方式中,可以选用其它能够主动调节混合气流量的控制部件。

[0034] 根据本发明的一些优选方面,所述压力预设值为表压100-3000Pa。

[0035] 根据本发明的一些优选方面,所述有机碱为选自吡啶、2-甲基吡啶、3-甲基吡啶、4-甲基吡啶中的一种或多种的组合。这些吡啶类有机碱能够提供合适的碱性环境,有利于反应的进行。

[0036] 根据本发明的一些优选方面,所述有机碱与所述 β -异佛尔酮的投料质量比为0.5-2.5:1,保证氧化反应的适合碱性环境,可以降低 β -异佛尔酮的浓度,减少了 β -异佛尔酮多分子结合副产物的数量。

[0037] 根据本发明的一些优选方面,在氧化 β -异佛尔酮的过程中,控制反应温度为30-50℃。

[0038] 本发明区别于现有技术向反应体系中直接通入氧气或者空气等,本发明将新的氧气通入气相腔室与空间内残留的气体(只有少量氧气,甚至没有氧气,多为其他例如氮气等掺混气),得到“贫氧”型混合气,“贫氧”型混合气通过所述连接通道从所述反应相腔室的下部进入所述反应体系中,消耗掉部分或全部氧气的“贫氧”型混合气的剩余气体则重新富集到气相腔室,如此,第一,不需从外界补充掺混气例如氮气就达到贫氧氧化的目的;第二,不必排出积累的掺混气,当反应系统排出积累的气体,就容易将部分物质带出反应系统,使得反应过程变得很不稳定;第三,操作方便,反应过程中只需根据压力值变化及时补充适量氧气直至达到设定的压力预设值即可,不必过多干预反应过程。

[0039] 根据本发明,实践表明,(1)在有机碱、酸和铜离子存在下,水和氧气可以形成微量的过氧化氢(可以通过仪器检测到过氧化值,实验过程:向烧瓶中投入计量的吡啶、醋酸铜、醋酸、水,搅拌均匀后取样,然后向反应瓶中连续充入含氧量15%的“贫氧”混合气数小时,然后取样与充气前的样品一同检测过氧化值,结果显示:充混合气前的样品过氧化值为0,充气后的样品过氧化值可以达到0.17,单位为每克样品消耗0.01mol/L硫代硫酸钠溶液的毫克数),而过氧化氢可以氧化 β -异佛尔酮制备4-氧代异佛尔酮,然后又转变成水,如此形成动态平衡,可以生成过氧化氢的同时又保持体系中水的量的基本稳定,则当供氧恒定时,体系中新生成的过氧化氢的浓度也比较稳定,使得由过氧化氢推动的氧化过程稳定进行,当然,体系中可能也伴随着由氧气直接氧化 β -异佛尔酮制备4-氧代异佛尔酮的过程,因此,当供氧恒定时,则使得本发明的氧化过程处于可控范围,避免各成分浓度的突然波动容易形成副产物的情况发生;此外,通过如此伴随过氧化氢的形成与消耗同步进行的方式,也避免了如现有技术中双氧水的单次、分批(例如滴加)等形成加入容易在体系中形成浓度梯度而造成副产物选择性升高的弊端;

[0040] (2)酸可以与有机碱结合形成盐,对于控制反应体系的碱性或亲核性具有明显的作用。

[0041] 由于上述技术方案运用,本发明与现有技术相比具有下列优点:

[0042] 本发明方法解决了现有技术中通入氧化气体以氧化 β -异佛尔酮制备4-氧代异佛尔酮时存在的产生大量尾气的问题,同时伴随着体系基本无需向外界排出尾气的特点,减少了反应体系内物质的损失而导致的体系波动,从而使得反应过程中各个直接或间接起到催化氧化等作用的物质保持了浓度基本稳定,也不会发生物质进出造成反应体系中各成分浓度梯度出现的情况,从而有利于遏制副反应的发生,提高目标产物的选择性;此外,本发明方法操作简单,并且反应体系的含氧量始终可以处于可控范围,安全性高。

附图说明

[0043] 图1为本发明实施例采用的反应容器的结构示意图;

[0044] 附图标记中,1、反应相腔室;2、气相腔室;3、连接通道;4、氧气进气管;5、剪切机构;6、 β -异佛尔酮进料管;7、有机碱进料管;8、催化体系进料管;9、夹套;

[0045] 图2为本发明实施例1所得产品的气相色谱谱图。

具体实施方式

[0046] 如图1所示,本发明可以采用图1所示的反应容器进行氧化反应,该反应容器包括具有容腔的壳体、连接通道3、氧气进气管4、剪切机构5、 β -异佛尔酮进料管6、有机碱进料管7、催化体系进料管8、夹套9、掺混气输入管(未示出)、压力风机(未示出)、排空阀(未标出);

[0047] 其中,容腔由沿上下方向设置且相互连通的气相腔室2、反应相腔室1一体成型构成,该构造在加料时,物料会从气相腔室2下落至反应相腔室1中,壳体上开设有氧气进口,氧气进口与氧气进气管4连通,氧气进口、气相腔室2的与连接通道3连通的连接处分别位于气相腔室2的相对两侧; β -异佛尔酮进料管6、有机碱进料管7分别与壳体的上部连通,进一步地,连接通道3的两端分别与反应相腔室2的下部的底部、气相腔室2的上部连通,气相腔室2、连接通道3和反应相腔室1构成气体循环通道,连接通道3、催化体系进料管8两者共用一段管路与壳体连通,压力风机(未示出)设置在连接通道3上以控制混合气的流量大小;掺混气输入管、排空阀分别与气相腔室2的上部连通,排空阀可用于排出内部的气体或者用于置换气体时将被置换的气体排出;

[0048] 剪切机构5具有延伸至反应相腔室1内部的部分,反应相腔室1上用于通入混合气的进气口正对剪切机构5的该部分结构,该部分结构能够可以使得混合气在进入反应体系之时,能够迅速随着反应体系一起被强烈分散,能够在剪切机构的高速带动下甩向各个方向并发生相互碰撞分散,达到将液流和气流一起快速均匀分散的目的,并且由于反应体系液流的量远大于刚通入进去的混合气中的氧气的流量,实现了快速且均匀地将氧气分散在液相中的目的;

[0049] 夹套9覆设在壳体的外部,其作用在于控制内部的温度,例如通过通入热源或者冷源分别实现升温 and 降温。

[0050] 当实际操作时,操作过程如下:可以先配置好催化体系待用,然后将 β -异佛尔酮、有机碱加入反应容器的反应相腔室中,再加入配置好的催化体系,通过向夹套中通入热水将反应容器的内部温度控制在预设温度(30-50℃),开启剪切机构,设定转速(1000-2900rpm);

[0051] (方式1)当反应开始时,气相腔室内本身存在的空气没有被置换时,可以通过掺混气输入管补入掺混气例如氮气,控制氮气的补入量与压力风机的风量大小以控制气相腔室内的压力为压力预设值(表压100-3000Pa),压力风机驱使混合气从反应体系中流通,氧气部分或全部被消耗,剩余气体回到气相腔室再与新补入的氮气混合再次循环,当检测到气相腔室内的氧气浓度降低到体积百分比例2%-15%时,停止通入氮气并打开氧气进气管,继续通过压力风机使混合气从反应体系中流通,重复该过程,在此过程中分别控制氧气进气管的氧气输入值、压力风机的风量大小以控制气相腔室内的压力为压力预设值(表压100-3000Pa);或者,

[0052] (方式2)当反应开始时,气相腔室内本身存在空气,可以通过掺混气输入管置换气相腔室内的部分空气(被置换的部分空气可以通过排空阀排出,置换结束可以关闭排空阀),直至检测到氧气含量降低至体积百分比例2%-15%时,停止通入氮气并打开氧气进气管,启动压力风机使气相腔室内的混合气开始在反应体系中流通,氧气被部分或全部消耗,剩余气体回到气相腔室再与从氧气进气管补入的氧气混合,循环该过程,在此过程中分别控制氧气进气管的氧气输入值、压力风机的风量大小以控制气相腔室内的压力为压力预设值(表压100-3000Pa);或者,

[0053] (方式3)当反应开始时,气相腔室内本身存在空气,采用混合气(氧气与掺混气例如氮气的组合,氧气的体积百分比例为2%-15%)管置换气相腔室内的空气(被置换的空气可以通过排空阀排出,置换结束可以关闭排空阀),置换多次后,停止通入混合气,并打开氧气进气管,启动压力风机使气相腔室内的混合气开始在反应体系中流通,氧气被部分或全部消耗,剩余气体回到气相腔室再与从氧气进气管补入的氧气混合,循环该过程,在此过程中分别控制氧气进气管的氧气输入值、压力风机的风量大小以控制气相腔室内的压力为压力预设值(表压100-3000Pa);

[0054] 控制氧化时间,当氧化反应完毕,将氧化反应液转移到回收釜中,减压回收有机碱,有机碱回收完毕,将回收釜的浓缩液输送入刮膜蒸发器中脱重,脱重后得到4-氧代异佛尔酮。

[0055] 本发明实施过程中,根据道尔顿分压定律和阿玛格分体积定律,总压一定,体积比等于压力比。因反应不消耗掺混气例如氮气等,当总压不变,反应掉多少氧气就补充多少氧气,进而可以控制混合气中氧气的含量。

[0056] 以下结合具体实施例对上述方案做进一步说明;应理解,这些实施例是用于说明本发明的基本原理、主要特征和优点,而本发明不受以下实施例的范围限制;实施例中采用的实施条件可以根据具体要求做进一步调整,未注明的实施条件通常为常规实验中的条件。

[0057] 下述实施例中未作特殊说明,所有原料均来自于商购或通过本领域的常规方法制备而得。

[0058] 下述实施例1-10中,均采用上述方式3进行操作:当反应开始时,气相腔室内本身存在空气,采用混合气(氧气与掺混气例如氮气的组合,氧气的体积百分比例为8%)管置换气相腔室内的空气(被置换的空气可以通过排空阀排出,置换结束可以关闭排空阀),置换多次后,停止通入混合气,并打开氧气进气管,启动压力风机使气相腔室内的混合气开始在反应体系中流通,氧气被部分或全部消耗,剩余气体回到气相腔室再与从氧气进气管补入

的氧气混合,循环该过程,在此过程中分别控制氧气进气管的氧气输入值、压力风机的风量大小以控制气相腔室内的压力为压力预设值(表压100-3000Pa)。

[0059] 下述实施例11中,采用上述方式3进行操作:当反应开始时,气相腔室内本身存在空气,采用混合气(氧气与掺混气例如氮气的组合,氧气的体积百分比例为4%)置换气相腔室内的空气(被置换的空气可以通过排空阀排出,置换结束可以关闭排空阀),置换多次后,停止通入混合气,并打开氧气进气管,启动压力风机使气相腔室内的混合气开始在反应体系中流通,氧气被部分或全部消耗,剩余气体回到气相腔室再与从氧气进气管补入的氧气混合,循环该过程,在此过程中分别控制氧气进气管的氧气输入值、压力风机的风量大小以控制气相腔室内的压力为压力预设值(表压100-3000Pa)。

[0060] 下述实施例12中,采用上述方式3进行操作:当反应开始时,气相腔室内本身存在空气,采用混合气(氧气与掺混气例如氮气的组合,氧气的体积百分比例为12%)置换气相腔室内的空气(被置换的空气可以通过排空阀排出,置换结束可以关闭排空阀),置换多次后,停止通入混合气,并打开氧气进气管,启动压力风机使气相腔室内的混合气开始在反应体系中流通,氧气被部分或全部消耗,剩余气体回到气相腔室再与从氧气进气管补入的氧气混合,循环该过程,在此过程中分别控制氧气进气管的氧气输入值、压力风机的风量大小以控制气相腔室内的压力为压力预设值(表压100-3000Pa)。

[0061] 实施例1

[0062] 本例提供一种4-氧代异佛尔酮的制备方法,该制备方法采用上述图1所示反应容器以及操作过程,其中:

[0063] 催化体系配置:向5L带有温度计、搅拌桨的三口烧瓶中投入醋酸铜:0.012kg,去离子水:1.0kg,醋酸:0.45kg,开搅拌溶解,溶解完毕,备用。

[0064] 反应容器:500L,加入 β -异佛尔酮:85.0kg(含量:98.9wt%),吡啶:100kg,向反应容器夹套通入热水将内温控制在45℃,剪切机构转速:1450r/min;控制气相腔室内的压力为表压2000Pa,氧化反应持续30h;

[0065] 氧化反应完毕,将氧化反应液转移到回收釜中,减压回收吡啶。吡啶回收完毕,将回收釜的浓缩液输送入刮膜蒸发器中脱重。

[0066] 脱重后得到4-氧代异佛尔酮:90.7kg(4-氧代异佛尔酮含量:97.1wt%),收率:95.1%,其气相色谱谱图如图2所示。

[0067] 实施例2

[0068] 实施例2的工艺过程和工艺参数与实施例1基本一致,不同之处在于,向500L反应容器中投入吡啶:42.5kg。

[0069] 脱重后得到4-氧代异佛尔酮:90.1kg(4-氧代异佛尔酮含量:96.9wt%),收率:94.3%。

[0070] 实施例3

[0071] 实施例3的工艺过程和工艺参数与实施例1基本一致,不同之处在于,向500L反应容器中投入吡啶:212.5kg。

[0072] 脱重后得到4-氧代异佛尔酮:91.8kg(4-氧代异佛尔酮含量:97.5wt%),收率:96.7%。

[0073] 实施例4

[0074] 实施例4的工艺流程和工艺参数与实施例1基本一致,不同之处在于,在催化体系制备过程中,向5L带有温度计、搅拌桨的三口烧瓶中投入醋酸铜:0.007kg,去离子水:0.58kg,醋酸:0.26kg,开搅拌溶解。

[0075] 脱重后得到4-氧代异佛尔酮:92.2kg(4-氧代异佛尔酮含量:97.6wt%),收率:97.2%。

[0076] 实施例5

[0077] 实施例5的工艺流程和工艺参数与实施例1基本一致,不同之处在于,在催化体系制备过程中,向5L带有温度计、搅拌桨的三口烧瓶中投入醋酸铜:0.035kg,去离子水:2.9kg,醋酸:1.30kg,开搅拌溶解。

[0078] 脱重后得到4-氧代异佛尔酮:89.4kg(4-氧代异佛尔酮含量:97.1wt%),收率:93.8%。

[0079] 实施例6

[0080] 实施例6的工艺流程和工艺参数与实施例1基本一致,不同之处在于,向反应容器夹套通入冷却水将氧化釜内温控制在30℃。

[0081] 脱重后得到4-氧代异佛尔酮:92.3kg(4-氧代异佛尔酮含量:97.6wt%),收率:97.3%。

[0082] 实施例7

[0083] 实施例7的工艺流程和工艺参数与实施例1基本一致,不同之处在于,向反应容器夹套通入热水将氧化釜内温控制在50℃。

[0084] 脱重后得到4-氧代异佛尔酮:90.3kg(4-氧代异佛尔酮含量:96.7wt%),收率:94.3%。

[0085] 实施例8

[0086] 实施例8的工艺流程和工艺参数与实施例1基本一致,不同之处在于,在催化体系制备过程中,向5L带有温度计、搅拌桨的三口烧瓶中投入醋酸铜:0.012kg,去离子水:1.0kg,硝酸水溶液0.45kg,含量:67.5wt%,开搅拌溶解。

[0087] 脱重后得到4-氧代异佛尔酮:89.3kg(4-氧代异佛尔酮含量:96.8wt%),收率:93.4%。

[0088] 实施例9

[0089] 实施例9的工艺流程和工艺参数与实施例1基本一致,不同之处在于,在催化体系制备过程中,向5L带有温度计、搅拌桨的三口烧瓶中投入醋酸铜:0.012kg,去离子水:1.0kg,盐酸(氯化氢水溶液):0.45kg,含量:35.6wt%,开搅拌溶解。

[0090] 脱重后得到4-氧代异佛尔酮:89.2kg(4-氧代异佛尔酮含量:96.9wt%),收率:93.4%。

[0091] 实施例10

[0092] 实施例10的工艺流程和工艺参数与实施例1基本一致,不同之处在于,在催化体系制备过程中,向5L带有温度计、搅拌桨的三口烧瓶中投入硫酸铜:0.012kg,去离子水:1.0kg,醋酸:0.45kg,开搅拌溶解。

[0093] 脱重后得到4-氧代异佛尔酮:89.0kg(4-氧代异佛尔酮含量:97.3wt%),收率:93.5%。

[0094] 实施例11

[0095] 实施例11的工艺过程和工艺参数与实施例1基本一致,不同之处在于,采用上述方式3进行操作:当反应开始时,气相腔室内本身存在空气,采用混合气(氧气与掺混气例如氮气的组合,氧气的体积百分比例为4%)置换气相腔室内的空气(被置换的空气可以通过排空阀排出,置换结束可以关闭排空阀),置换多次后,停止通入混合气,并打开氧气进气管,启动压力风机使气相腔室内的混合气开始在反应体系中流通,氧气被部分或全部消耗,剩余气体回到气相腔室再与从氧气进气管补入的氧气混合,循环该过程,在此过程中分别控制氧气进气管的氧气输入值、压力风机的风量大小以控制气相腔室内的压力为压力预设值(表压1500Pa)。

[0096] 脱重后得到4-氧代异佛尔酮:90.8kg(4-氧代异佛尔酮含量:97.1wt%),收率:95.2%。

[0097] 实施例12

[0098] 实施例12的工艺过程和工艺参数与实施例1基本一致,不同之处在于,采用上述方式3进行操作:当反应开始时,气相腔室内本身存在空气,采用混合气(氧气与掺混气例如氮气的组合,氧气的体积百分比例为12%)置换气相腔室内的空气(被置换的空气可以通过排空阀排出,置换结束可以关闭排空阀),置换多次后,停止通入混合气,并打开氧气进气管,启动压力风机使气相腔室内的混合气开始在反应体系中流通,氧气被部分或全部消耗,剩余气体回到气相腔室再与从氧气进气管补入的氧气混合,循环该过程,在此过程中分别控制氧气进气管的氧气输入值、压力风机的风量大小以控制气相腔室内的压力为压力预设值(表压1500Pa)。

[0099] 脱重后得到4-氧代异佛尔酮:89.8kg(4-氧代异佛尔酮含量:97.0wt%),收率:94.1%。

[0100] 对比例1

[0101] 对比例1的工艺过程和工艺参数与实施例1基本一致,不同之处在于,持续不断地从反应相腔室的底部通入空气,残余未反应的空气则从气相腔室的排空阀向外排出。

[0102] 脱重后得到4-氧代异佛尔酮:83.9kg(4-氧代异佛尔酮含量:96.6wt%),收率:87.5%。

[0103] 对比例2

[0104] 对比例2的工艺过程和工艺参数与实施例1基本一致,不同之处在于,在催化体系制备过程中,向5L带有温度计、搅拌桨的三口烧瓶中投入醋酸铜:0.012kg,去离子水:1.0kg,开搅拌溶解。

[0105] 脱重后得到4-氧代异佛尔酮:85.3kg(4-氧代异佛尔酮含量:96.8wt%),收率:89.2%。

[0106] 上述实施例只为说明本发明的技术构思及特点,其目的在于让熟悉此项技术的人士能够了解本发明的内容并据以实施,并不能以此限制本发明的保护范围。凡根据本发明精神实质所作的等效变化或修饰,都应涵盖在本发明的保护范围之内。

[0107] 在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值,这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说,各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间,以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个

新的数值范围,这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

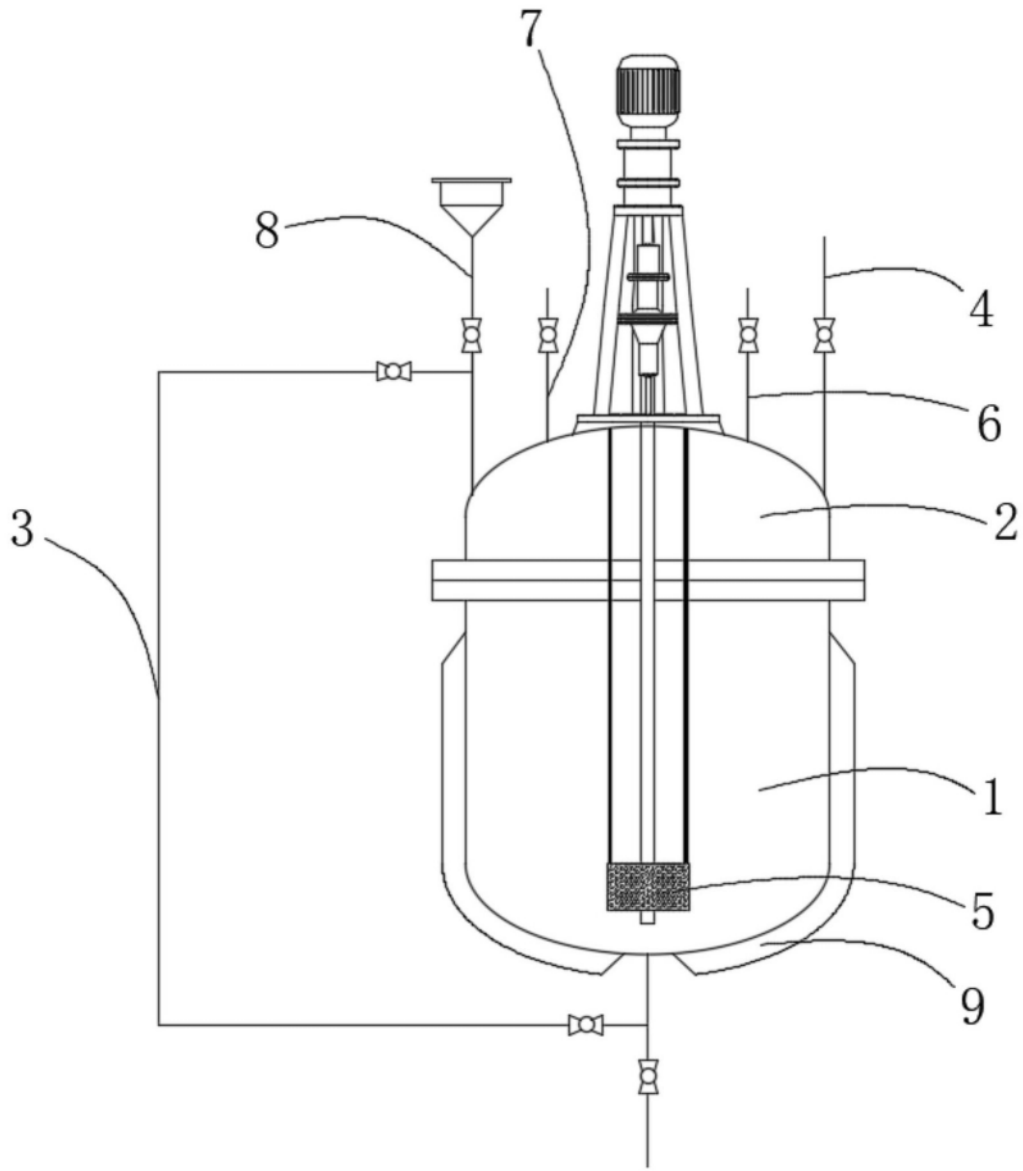
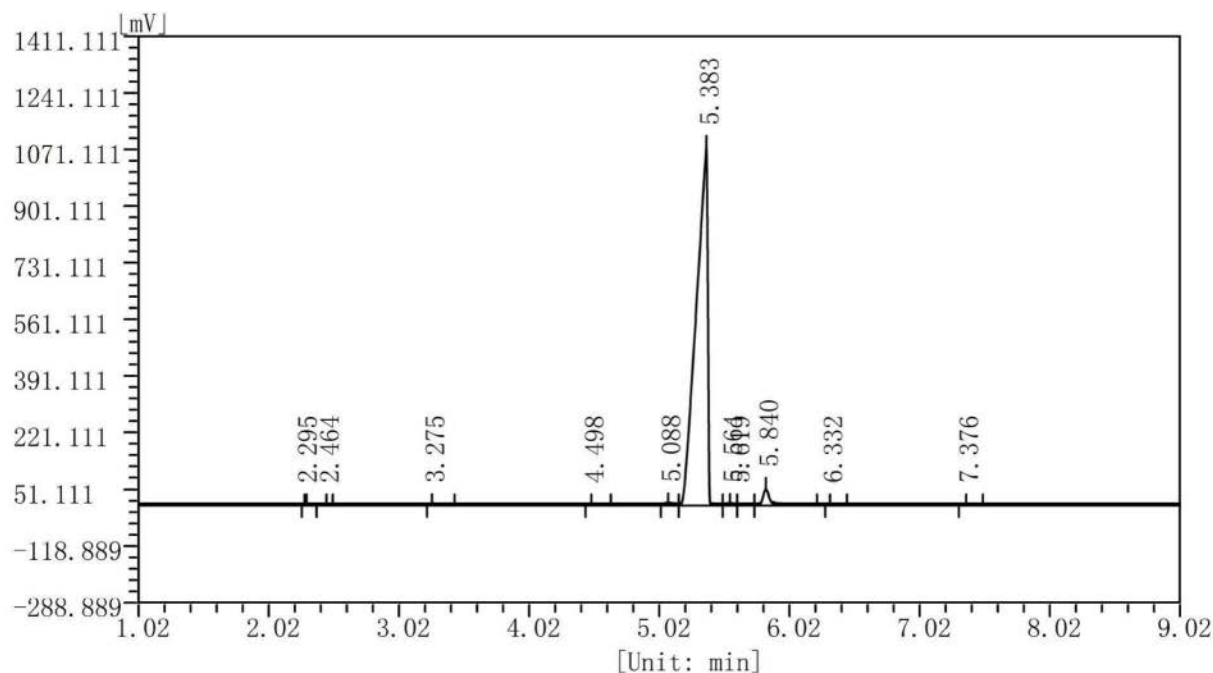


图1

样品名称: CT
 实验单位: 实验人:
 计算方法: 归一法 送验单位:
 采样开始: 2022-03-19 12:15:03 采样结束: 2022-03-19 12:32:13
 分析周期: 17.17
 谱图路径: D:\FL9720\FL9720\data_9720\CT\20220319\成品顶2203056-1-1-(



分析结果

峰序	组分名	保留时间 [min]	半峰宽 [min]	峰高 [uV]	峰面积 [uV*s]	峰面积 [%]	含量 [%]	峰类型
1		2.295	0.018	11.4	13.0	0.0002	0.0002	BB
2		2.464	0.020	410.0	558.4	0.0083	0.0083	BB
3		3.275	0.027	947.9	1879.9	0.0280	0.0280	BB
4		4.498	0.045	282.6	902.7	0.0134	0.0134	BB
5		5.088	0.058	3294.3	12201.9	0.1817	0.1817	BV
6		5.383	0.099	1075945.5	521314.5	97.1360	97.1360	VV
7		5.564	0.048	1850.7	6186.3	0.0921	0.0921	VV
8		5.619	0.054	434.0	1694.9	0.0252	0.0252	VV
9		5.840	0.051	48479.2	168353.7	2.5077	2.5077	VV
10		6.332	0.089	50.0	258.5	0.0039	0.0039	VB
11		7.376	0.074	48.3	230.8	0.0034	0.0034	BB
总计:					1131753.5713594.5	100.0000	100.0000	

图2