

## 西藏麝香合成新工艺

王玉芳<sup>1</sup>, 刘杰<sup>2</sup>, 刘岗<sup>2</sup>

(1. 锦州石化公司, 辽宁 锦州 121001; 2. 锦州石化精细化工有限公司, 辽宁 锦州 121001)

**摘要:** 以催化重整 C<sub>9</sub> 芳烃分离装置分离出均三甲苯、偏三甲苯后的副产品重组分溶剂 (169 ~ 178 馏分) — 混合 C<sub>9</sub> 芳烃为原料, 其中含连三甲苯 40 % ~ 50 %, 以三氯化铝为催化剂与异丁烯进行烷基化反应, 合成出 5-叔丁基-1,2,3-三甲苯中间体, 经蒸馏后, 用混酸进行硝化反应得到西藏麝香。本方法不但具有工艺路线简单, 生产成本低的特点, 同时也解决了富集连三甲苯的利用问题。

**关键词:** 西藏麝香; C<sub>9</sub> 芳烃; 异丁烯

**中图分类号:** TQ246.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-9212(2004)06-0037-02

### A new Process for Synthesis of Musk Tibetene

WANG Yurfang<sup>1</sup>, LIU Jie<sup>2</sup>, LIU Gang<sup>2</sup>

(1. Jinzhou Petrochemical Co., Jinzhou 121001, China;

2. Jinzhou Petrochemical-finechemical Co. Ltd., Jinzhou 121001, China)

**Abstract:** In this process, the heavy fraction solvent (169 ~ 178) — mixed C<sub>9</sub> aromatic hydrocarbon, namely, the by-product of mesitylene and pseudocumene which were separated from C<sub>9</sub> aromatic hydrocarbon catalytic reforming separation facility, will be the feedstock which was alkylated by isobutene in presence of aluminium trichloride as catalyst to synthesize 5-tert-butyl-1,2,3 trimethyl benzene intermediate product which, after distillation, was nitrated with nitro-sulfuric acid to obtain Musk Tibetene. This method is low cost and simple in design, and the pregnant hemimellitene is fully used in this process.

**Key words:** Musk Tibetene; C<sub>9</sub> aromatic hydrocarbon; isobutene

## 1 前言

三甲苯麝香亦称西藏麝香, 化学名称是 5-叔丁基-1,2,3-三甲苯-4,6-二硝基苯, 是一种比较名贵的硝基麝香, 它具有甜而柔和的天然麝香动物香气, 香气类似酮麝香, 留香持久有力, 遇光稳定不变色。可作为动物香型香料、定香剂用于各种需要麝香香韵的日化香精中。在一些偏甜、偏重香型中能起到很好的圆和、修饰作用<sup>[1~3]</sup>。国外文献<sup>[4]</sup>报道的西藏麝香都是以间二甲苯为原料, 经叔丁基化、氯甲基化、还原、硝化反应、精制等一系列步骤合成的; 由于工艺复杂、流程长、收率低, 所以产量极少。国内也有以较纯的连三甲苯为原料合成西藏麝香的, 因连三甲苯的分离需要较大的投资, 而一直未能工业化。

## 2 实验部分

### 2.1 原料及仪器

混合 C<sub>9</sub> 芳烃: 从重芳烃车间偏三甲苯蒸馏塔塔底得到的芳烃中含连三甲苯约 40 %, 但颜色较深, 经过简单蒸馏后, 连三甲苯的纯度为 57.51 %。异丁烯 (工业品 98 %), 发烟硝酸 (AR, 95 %), 其它均为化学试剂。减压精馏塔理论塔板 15 块, SP—500 气相色谱仪, PE2400 Series CHNS/O 元素分析仪 WSR—1 熔点仪。

### 2.2 实验操作过程

**烷基化:** 三口瓶中依次加入混合 C<sub>9</sub> 芳烃 (连三甲苯 40 %), 2 % 催化剂; 以 0.5 ~ 1 L/h 水的速度通入异丁烯, 反应温度不超过 35 °C, 60 ~ 120 min 后停止通入异丁烯, 继续搅拌 10 ~ 30 min, 称重, 水洗。烷化物颜色黄或棕色。

**真空精馏:** 将叔丁基化物加入精馏塔内, 在 1.33 kPa 真空度时收集 85 ~ 98 馏分。

**硝化反应:** 在装有搅拌器、温度计、滴液漏斗回流冷凝器的四口瓶中先加入发烟硝酸, 再滴加硫酸,

保持温度不超过 10℃,缓慢滴加 5-叔丁基-1,2,3-三甲基苯,2 h 后升温到设计温度,反应 2~4 h。硝化反应结束后用冰水稀释、中和、过滤,滤饼于 60℃干燥,即得到西藏麝香粗品。

重结晶:用 95%乙醇为溶剂,通过重结晶提纯西藏麝香,溶解温度 80℃,溶解时间 1 h,结晶温度 40~45℃,结晶时间 1 h,结晶共进行 3 次,乙醇与西藏麝香粗品的比例分别为 6:1、8:1、10:1,经过 3 次重结晶后西藏麝香的纯度达到 99%以上。

### 3 实验结果与讨论

#### 3.1 叔丁基化反应

影响叔丁基化反应的重要因素为:催化剂的用量,异丁烯的流速及反应时间,反应温度,针对上述因素做大量的探索性试验,并得到了最佳的烷基化条件。表 1 是几个具有代表意义实验结果。

表 1 5-叔丁基-1,2,3-三甲基苯收率影响因素及结果

序号	反应温度 (℃)	反应时间 (min)	催化剂用量 (%)	异丁烯空速 (h <sup>-1</sup> )	收率 (%)
1	25	60	2	1	74.65
2	25	120	2	1	96.97
3	25	90	1	1	68.37
4	25	90	3	1	97.36
5	25	90	2	1	96.73
6	25	90	2	0.5	71.05
7	25	90	2	1.5	98.20
8	30	90	2	1	87.45
9	35	90	2	1	76.28

从表 1 的数据可以看出,反应温度不宜过高,因为当温度高于一定值时异丁烯在反应液中停留时间短,同时副反应增多,但反应温度也不能太低,因为烷基化反应放热量较大,温度过低不易控制,且增加设备投资,一般选择 25℃左右为宜;在其它条件不变的情况下反应时间越长收率越高,但当反应进行到一定时,异丁烯损失增多,所以烷基化时间以 90 min 为最佳值。催化剂的使用量从 1%增加到 2%时 5-叔丁基-1,2,3-三甲基苯的收率明显增加,继续增加用量其催化效果变化不大,其加入量确定为 2%。异丁烯的流速大,副反应增多,甚至有未反应的异丁烯逸出,流速小,反应时间长,实验中选择 2 L/h。

#### 3.2 烷基物的精馏

在烷基化反应过程中,异丁烯主要与连三甲苯反应生成叔丁基三甲苯,而后者与其它成分的沸点差很大,可以通过减压精馏的方法进行分离,烷基物的纯度取决于塔内真空度及塔顶温度,实验过程中

选择 15 块塔板的精馏塔,塔径 30 mm,1.33 kPa 真空度,收集 80~95℃馏分;收率不小于用 SP-500 气相色谱仪分析纯度 98%,熔点 30~30.5℃,与文献值 30.2~30.6℃接近。

#### 3.3 硝化反应

影响硝化反应的主要因素有发烟硝酸与硫酸的比例,发烟硝酸与 5-叔丁基-1,2,3-三甲基苯的比例,硝化反应温度、反应时间及搅拌速度。实际操作过程中,每次实验的搅拌速度相同,所以可不必考虑搅拌速度这一影响因素。在探索试验的基础上,采用正交法设计试验,每次实验以投料 80 g 5-叔丁基-1,2,3-三甲基苯为准,正交表各因素和水平如表 2 所示,试验结果见表 3。表 2 中的 40℃、50℃、60℃是指在 10℃以下滴加 2 h 后达到的温度,反应时间不包含滴加时间。西藏麝香的收率是指干燥后粗品的收率。

表 2 西藏麝香合成因素水平对应表

水平	因素			
	A	B	C	D
	反应温度 (℃)	反应时间 (h)	95%硝酸 (ml)	95%硫酸 (ml)
1	40	3	45	90
2	50	4	50	120
3	60	5	55	150

表 3 正交试验结果及分析表

序号	A	B	C	D	收率(粗品) (%)
1	1	1	1	1	82.5
2	1	2	2	2	86.6
3	1	3	3	3	101
4	2	1	2	3	82.4
5	2	2	3	1	105.3
6	3	3	1	2	82.4
7	3	1	3	2	94.3
8	3	2	1	3	76.3
9	3	3	2	1	104.6

从表 2 中的收率来看影响因素的主次关系为:C>D>B>A,较优化的组合是 A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>C<sub>3</sub>D<sub>1</sub>。优化所得的反应条件为:硝化 80 g 5-叔丁基-1,2,3-三甲基苯中间体,使用 95%发烟硝酸 55 ml,95%浓硫酸 90 ml;相应的硝酸比 2.73:1,硫酸比为 3.73:1,滴加完中间体后缓慢升温至 60℃,继续反应 5 h,粗品收率超过 100%,重结晶后 50%。

#### 3.4 重结晶

西藏麝香在室温下于 95%乙醇 (下转第 61 页)

## 5 结论

Fe-Al 复合催化剂催化水合肼选择性还原硝基制备对氯苯胺的还原选择性大于 99%。优惠工艺条件: 催化剂组成为 0.5 g 已处理的活性炭、10 ml 的  $c(\text{FeCl}_3) = 0.01 \text{ mol/L}$  溶液和 1 ml 的  $c(\text{AlCl}_3) = 0.01 \text{ mol/L}$  溶液、反应温度为 70、水合肼用量比为  $n(\text{对氯硝基苯}) : n(\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1.0 : 2.0$ 。所得对氯苯胺的收率为 84.6%。 $\text{Pb}^{2+}$  能使催化剂中毒,  $\text{Cu}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Ba}^{2+}$  三种金属离子对催化剂的催化活性有钝化作用,  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  四种离子对催化剂的催化活性没有影响。

## 参考文献:

[1] 于登博、张平南. 除虫剂合成研究[J]. 农药. 2000, 39(3). 16

- [2] 申永存, 邹淑静, 陈国松, 等. 消炎药替尼达普合成工艺研究[J]. 中国医药工业杂志. 1997, 28(5). 199 ~ 201
- [3] 吉民, 华维一, 赵小丽, 等. 氯噁唑仑的合成[J]. 中国医科大学学报. 1994; 25(2): 69 ~ 70.
- [4] 陈一飞, 丘礼元, 李和兴. 钼系催化剂的制备及其在催化氢化中的应用[J]. 化学研究与应用. 1995, 7(5): 451 ~ 455.
- [5] 杜建云, 金晓农, 周一民, 等. 取代邻硝基苯酚的聚合物负载催化剂还原反应[J]. 离子交换与吸附. 1997, 13(3): 269 ~ 273.
- [6] 唐洪, 张蕾, 徐寿颐. 芳香族硝基化合物的水合肼催化还原反应的研究[J]. 精细化工. 1998, 15(2): 43 ~ 45.
- [7] 催玉民, 范少华, 单德杰. 3,3'-二氨基苯的合成[J]. 化学通报. 2001(11): 715 ~ 726.
- [8] 张竹霞, 吕荣文, 张珂珂, 等. 水合肼还原芳硝基物的研究[J]. 精细化工. 2001, 18(4): 239 ~ 242.
- [9] 陈永杰, 陈广新, 尹红梅, 等. 邻乙基苯肼的合成[J]. 精细化工. 1996, 13(3): 245 ~ 248.
- [10] 孙汉洲, 赵芳, 邓集平, 等. 氢氧化铁/C 催化水合肼制备 2,2-二(4-羟基-3-氨基)苯基丙烷的研究[J]. 合成化学. 2004, 22(5): 508 ~ 510.

(上接第 38 页)

中的溶解度较小, 20 时不超过 1%, 但在热的乙醇中溶解度较大, 80 时其溶解度超过 10%, 而其它杂质并不具有这种特性, 因此, 采用重结晶的方法提纯西藏麝香。根据文献报导及探索试验, 进行 3 次重结晶, 西藏麝香与 95% 乙醇的比例分别为 1:6, 1:8, 1:10。溶解温度为 80, 溶解时间为 1 h, 结晶温度为 45, 结晶时间为 1 h; 经 3 次重结晶得到的西藏麝香为白色结晶颗粒, 其收率依次为 71%、87%、92%, 总收率 56%, 以纯连三甲苯计约为 50% 左右, 即 1 kg 混合芳烃可以合成 0.8 kg 西藏麝香; 用 WSR-1b 熔点仪测量重结晶的熔点为 136.5 ~ 137, 与文献值 136.5 基本相同, 用元素分析仪分析其氮含量为 10.68% 与理论值 10.5% 接近, 证明其纯度较高。

## 4 结论

用偏三甲苯精馏塔塔底副产物混合芳烃为原料, 与异丁烯进行烷化反应, 生成西藏麝香中间体 5-叔丁基-1,2,3-三甲基苯; 精馏后纯度不小于 98%,

收率不小于 80%; 用混酸进行硝化、三次重结晶得到纯西藏麝香, 经熔点测量及元素分析得以证明。以连三甲苯计收率不小于 50%; 以原料计的重量收率接近 100%。用混合  $\text{C}_9$  芳烃(含连三甲苯 40%) 与异丁烯反应合成 5-叔丁基-1,2,3-三甲基苯, 其收率高, 解决了连三甲苯分离困难的问题, 工艺合理, 成本低, 本方法为国内外首创。

## 参考文献:

- [1] 何坚, 孙宝国. 香料化学与工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1995, 548 ~ 549.
- [2] 张承曾, 汪清如. 日用调香术[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1993, 256 ~ 257.
- [3] Laura M. Matz, Pete S. Tornatore, Herbert H. Hill. Evaluation of suspected interferences for TNT detection by ion mobility spectrometry[J]. Talanta, 2001, 54: 171 ~ 179
- [4] DeRidder, Dirk J. A.; Schenk, Henk. Crystal studies of musk compounds XIV. a redetermination of the molecular structures of three nitrobenzene musks: discussion of the geometry of a tert-butyl group attached to a benzene ring and embedded by two nitro groups Bull. Soc. Chim. Belg. 1995, 104(2): 81 ~ 96.