



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108117475 B

(45)授权公告日 2019.11.08

(21)申请号 201611077126.4

C07C 5/22(2006.01)

(22)申请日 2016.11.30

C07C 7/04(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108117475 A

(43)申请公布日 2018.06.05

(73)专利权人 中国科学院大连化学物理研究所

地址 116023 辽宁省大连市沙河口区中山路457-41号

(72)发明人 李广亿 李宁 张涛 王爱琴

王晓东 丛昱

(74)专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限公司

公司 21002

代理人 马驰

(51)Int.Cl.

C07C 13/61(2006.01)

(56)对比文件

CN 102428064 A,2012.04.25,

Guangyi Li,et al..“Industrially scalable and cost-effective synthesis of 1,3-cyclopentanediol with furfuryl alcohol from lignocellulose”.《Green Chem.》.2016,第18卷3607-3613.

丁宁等.“挂式四氢双环戊二烯的合成方法及催化剂的研究进展”.《石油化工》.2014,第43卷(第12期),1457-1463.

审查员 冯媛

权利要求书3页 说明书10页 附图5页

(54)发明名称

一种由糠醇制备JP-10航空燃料的方法

(57)摘要

本发明涉及一种由糠醇制备JP-10航空燃料的方法。该方法以糠醇为原料制备JP-10航空燃料共分为四个反应:反应一为糠醇溶液在碱催化剂或不添加催化剂的条件下,经重排反应制备羟基环戊烯酮;反应二为羟基环戊烯酮与环戊二烯发生D-A反应生成C10含氧化合物;反应三将上一步生成的C10含氧化合物加氢脱氧生成桥式四氢双环戊二烯;反应四为桥式四氢双环戊二烯异构化生成挂式四氢双环戊二烯,所获得的挂式四氢双环戊二烯可以直接用作JP-10航空燃料。本发明中所用催化剂、原料廉价易得,对糠醇的重排反应、羟基环戊烯酮D-A反应和加氢脱氧反应具有较高的活性和选择性。本发明提供了一种由木质纤维素基平台化合物糠醇合成JP-10航空燃料的一种廉价高效合成方法。

1. 一种由糠醇制备JP-10航空燃料的方法,其特征在于:

以糠醇为原料制备JP-10航空燃料共分为四个反应:

反应一为糠醇溶液在碱催化剂或不添加催化剂的条件下,经重排反应制备羟基环戊烯酮;

反应二为羟基环戊烯酮与环戊二烯发生D-A反应生成C10含氧化合物;

反应三将上一步生成的C10含氧化合物加氢脱氧生成桥式四氢双环戊二烯;

反应四为桥式四氢双环戊二烯异构化生成挂式四氢双环戊二烯,所获得的挂式四氢双环戊二烯可以直接用作JP-10航空燃料;

所述反应二中,羟基环戊烯酮与环戊二烯经D-A反应的催化剂为下述当中的一种或二种以上混合或不使用催化剂:

质量浓度为36%的盐酸、硫酸、Nafion树脂、Amberlyst树脂、 $ZnCl_2$ 、 $AlCl_3$;其反应温度在 $0\text{ }^{\circ}C$ - $250\text{ }^{\circ}C$ 之间。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:

反应一,糠醇溶液制备羟基环戊烯酮反应的碱催化剂,为下述催化剂中的一种或二种以上混合或不使用催化剂:

$NaOH$ 、 KOH 、 Na_2CO_3 、 $NaHCO_3$ 、质量浓度为25%的氨水、 $Ca(OH)_2$ 、 $Mg(OH)_2$ 、 CaO 、 MgO 、镁铝水滑石、镍铝水滑石、 CeO_2 ;

其中,加入催化剂的质量与反应底物溶液质量的比值在 0 - 1000 ppm 之间;

反应二,羟基环戊烯酮与环戊二烯经D-A反应的催化剂为下述当中的一种或二种以上混合或不使用催化剂:

质量浓度为36%的盐酸、硫酸、Nafion树脂、Amberlyst树脂、 $ZnCl_2$ 、 $AlCl_3$;

其中,加入催化剂的质量与反应底物溶液质量的比值在 0.01% - 20% 之间;

反应三,C10含氧化合物加氢脱氧催化剂为下述催化剂中的一种或二种以上:

负载型金属催化剂是以活性炭、介孔炭、氧化硅、氧化铝、氧化铈、氧化钛、硅铝复合载体、氧化钛、氧化铈、磷酸锆、磷酸化氧化铈、磷酸化氧化锆、H-ZSM-5、H- β 、H-Y、H-USY、H-MOR分子筛中的一种或二种以上混合物为载体,负载金属Pt、Pd、Ru、Ir、Ni、Co、Cu中的一种或二种以上;催化剂为负载型金属催化剂、过渡金属碳化物或氮化物催化剂、雷尼镍催化剂、非晶态合金催化剂、质量浓度为36%的盐酸、硫酸、Nafion树脂、Amberlyst树脂、 $ZnCl_2$ 、 $AlCl_3$ 、H-ZSM-5、H- β 、H-Y、H-USY、H-MOR分子筛、磷酸化氧化锆、氧化铈;

其中负载型催化剂的金属含量在 0.1% - 30% 之间;

其中,加入催化剂的质量与反应底物溶液质量的比值在 0.1% - 50% 之间;

反应四,桥式四氢双环戊二烯的异构化反应催化剂为下述催化剂中的一种或二种以上:

质量浓度为36%的盐酸、硫酸、Nafion树脂、Amberlyst树脂、 $ZnCl_2$ 、 $AlCl_3$ 、H-ZSM-5、H- β 、H-Y、H-USY、H-MOR分子筛、磷酸化氧化锆、氧化铈;

其中,加入催化剂的质量与反应底物溶液质量的比值在 0.01% - 50% 之间。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:

反应一,糠醇溶液制备羟基环戊烯酮反应的溶剂为水或水与下述溶剂中的一种或二种以上混合:甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、四氢呋喃、二甲基亚砜、N,N-二甲基甲酰胺

胺；

其中糠醇的质量浓度为0.01%-99%；

其反应温度在50 °C-300 °C之间；

采用釜式反应器时,反应时间在0.001 h -10 h之间;采用固定床反应器时,其质量空速在0.01 h⁻¹-100 h⁻¹ 之间；

反应二,羟基环戊烯酮与环戊二烯D-A反应可不用溶剂,也可采用下述溶剂中的一种或二种以上混合：

水、苯、甲苯、苯甲醇、十氢萘、环己烷、正庚烷、正己烷；

其中环戊二烯的质量浓度为0.1%-100%；

其反应温度在0 °C-250 °C之间；

采用釜式反应器时,反应时间在0.1 h -100 h之间;采用固定床反应器时,其质量空速在0.01 h⁻¹-100 h⁻¹ 之间；

反应三,C10含氧化合物加氢脱氧反应可不用溶剂,也可采用下述溶剂中的一种或二种以上混合：

水、二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿、苯、甲苯、苯甲醇、十氢萘、环己烷、正庚烷、正己烷；

其中C10含氧化合物的质量浓度为0.1%-100%；

其反应温度在100 °C-350 °C之间,氢气压力在0.1MPa-10 MPa之间；

采用釜式反应器时,反应时间在0.1 h -48 h之间;采用固定床反应器时,其体积空速在0.01 h⁻¹-100 h⁻¹ 之间;氢气与反应原料的摩尔比为2-1500；

反应四,桥式四氢双环戊二烯的异构化反应可不用溶剂,也可采用下述溶剂中的一种或二种以上混合：

水、二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿、苯、甲苯、苯甲醇、十氢萘、环己烷、正庚烷、正己烷；

其中桥式四氢双环戊二烯的质量浓度为0.1%-100%；

其反应温度在0 °C-250 °C之间；

采用釜式反应器时,反应时间在0.1 h -48 h之间;采用固定床反应器时,其体积空速在0.01 h⁻¹-100 h⁻¹ 之间。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于：

反应一,糠醇溶液制备羟基环戊烯酮反应,可在釜式反应器中进行,也可以在固定床反应器中进行,其反应温度在160 °C-250 °C之间;糠醇的质量浓度为0.1%-10%；

采用釜式反应器时,反应时间在0.01 h-0.5 h之间;采用固定床反应器时,其质量空速在1 h⁻¹-100 h⁻¹之间；

反应二,羟基环戊烯酮与环戊二烯的D-A反应可在釜式反应器中进行,也可以在固定床反应器中进行,其反应温度在0 °C- 100 °C;其中羟基环戊烯酮质量浓度为10%-99%；

采用釜式反应器时,反应时间在0.1 h-10 h之间;采用固定床反应器时,其质量空速在0.2 h⁻¹-10 h⁻¹之间；

反应三,C10含氧化合物的加氢脱氧反应可在釜式反应器中进行,也可以在固定床反应器中进行,其反应温度在200 °C- 300 °C之间;氢气压力在1 MPa- 6 MPa之间;其中C10含氧化合物的质量浓度为0.5%-20%；

采用釜式反应器时,反应时间在1 h-12 h之间;采用固定床反应器时,其体积空速在1

h^{-1} - 10 h^{-1} 之间,氢气与反应原料的摩尔比为2-150;

反应四,桥式四氢双环戊二烯的异构化反应可在釜式反应器中进行,也可以在固定床反应器中进行,其反应温度在 $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ - $160 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间;其中桥式四氢双环戊二烯的质量浓度为20%-100%;

采用釜式反应器时,反应时间在2 h-24 h之间;采用固定床反应器时,其体积空速在 1 h^{-1} - 10 h^{-1} 之间。

5. 根据权利要求1-4任一所述的制备方法,其特征在于:

反应一至反应四中的每一步反应可以单独在一个反应釜或固定床反应器中进行,也可将其中的两步或多步在一个反应釜或固定床反应器中同时进行。

一种由糠醇制备JP-10航空燃料的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种由糠醇制备JP-10航空燃料的方法。具体包括四步反应：反应一为糠醇溶液在碱催化剂或不添加催化剂的条件下，经重排反应制备羟基环戊烯酮；反应二为羟基环戊烯酮与环戊二烯发生D-A反应生成C10含氧化合物；反应三将上一步生成的C10含氧化合物加氢脱氧生成桥式四氢双环戊二烯；反应四为桥式四氢双环戊二烯异构化生成挂式四氢双环戊二烯，所获得的挂式四氢双环戊二烯可以直接用作JP-10航空燃料。与目前已有报道的制备JP-10航空燃料的方法相比，本发明原料来源为可再生的生物质平台化合物糠醇，摆脱了对传统化石能源的依赖。本发明提供了一种由木质纤维素基平台化合物糠醇合成JP-10航空燃料的一种廉价高效合成方法。

背景技术

[0002] 化石资源的日益减少以及由化石能源燃烧引起的温室气体的大量排放等环境问题日益突出，加之能源的社会需求量持续增加，因此，可替代化石资源的新能源的开发势在必行。生物质作为一种可再生的有机碳源应用于碳材料、燃料及化学品的生产中已成为目前的热点研究。

[0003] 航空燃料JP-10是一种国际上常用的高密度航空燃料。根据美国军用规范MIL-P-87107C-1989，该燃料的密度为 $0.935\text{g}/\text{cm}^3$ (16°C)，冰点为 -78°C ，燃烧热值为 $42.1\text{MJ}/\text{Kg}$ ，具有比常规碳氢燃料更高的能量密度，是一种性能优异的航空燃料。广泛应用于超音速战斗机、巡航导弹、火箭等飞行器。JP-10是由挂式四氢双环戊二烯构成的单组分燃料，纯度达98.5%。目前的JP-10合成路线为：以桥式双环戊二烯为原料，加氢成为桥式四氢双环戊二烯，然后在 AlCl_3 、 H_2SO_4 等催化剂的催化下异构成为挂式四氢双环戊二烯。该方法各步副产物较多，需要复杂的分离过程，酸催化异构化步骤对环境污染严重，收率低。也有一些其它方法合成的JP-10航空燃料，但是它们均以来自于化石能源的环戊二烯或双环戊二烯为原料，高度依赖于不可再生的化石能源。

[0004] 糠醇是重要的生物质平台化合物之一，以可再生的生物质及其平台化合物糠醇为原料合成JP-10航空燃料未有报道。本课题组长期从事生物质催化转化制备油品和化学品的工作（中国专利：申请号：201110346501.1和ChemSusChem.2012,5,1958-1966；Bioresource Technology.2013,134,66-72；Chem.Comm.,2013,49,5727-5729）。开发了一系列生物质及其平台化合物高效利用的路线。本专利描述的由糠醇制备JP-10航空燃料的制备方法，所用催化剂简单易得，价格低廉；制备工艺中，除了氢气外，无需消耗其它计量比的试剂。整个路线绿色环保，利用可再生的生物质平台化合物糠醇高效的制备出了JP-10航空燃料。

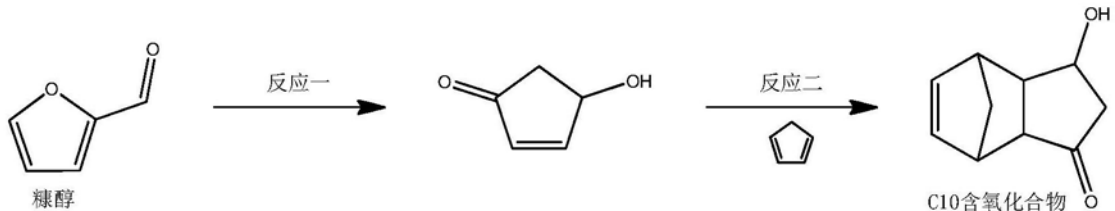
发明内容

[0005] 本发明目的在于提供一种由糠醇制备JP-10航空燃料的方法。

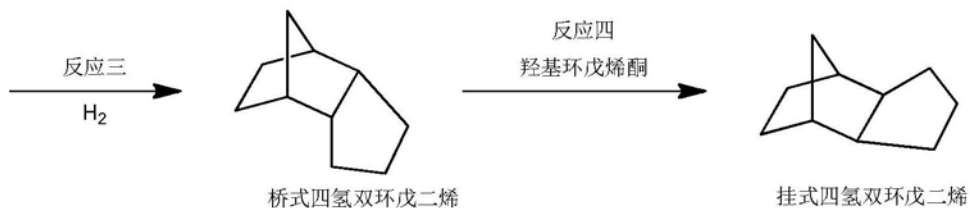
[0006] 本发明是通过以下技术方案实现的：

[0007] 以糠醇为原料制备JP-10航空燃料共分为四个反应：

[0008] 反应一为糠醇溶液在碱催化剂或不添加催化剂的条件下,经重排反应制备羟基环戊烯酮;反应二为羟基环戊烯酮与环戊二烯发生D-A反应生成C10含氧化合物;反应三将上一步生成的C10含氧化合物加氢脱氧生成桥式四氢双环戊二烯;反应四为桥式四氢双环戊二烯异构化生成挂式四氢双环戊二烯,所获得的挂式四氢双环戊二烯可以直接用作JP-10航空燃料。



[0009]



[0010] 由糠醇制备JP-10路线

[0011] 反应一,由糠醇溶液制备羟基环戊烯酮的反应的碱催化剂,为下述催化剂中的一种或二种以上混合或不使用催化剂:

[0012] NaOH、KOH、Na₂CO₃、NaHCO₃、质量浓度为25%的氨水、Ca(OH)₂、Mg(OH)₂、CaO、MgO、镁铝水滑石、镍铝水滑石、CeO₂;

[0013] 其中,加入催化剂的质量与反应底物溶液质量的比值在0-1000ppm之间;

[0014] 反应二,羟基环戊烯酮与环戊二烯经D-A反应的催化剂为下述当中的一种或二种以上混合或不使用催化剂:

[0015] 质量浓度为36%的盐酸、硫酸、Nafion树脂、Amberlyst树脂、ZnCl₂、AlCl₃;

[0016] 其中,加入催化剂的质量与反应底物溶液质量的比值在0.01%-20%之间;

[0017] 反应三,C10含氧化合物加氢脱氧催化剂为下述催化剂中的一种或二种以上:

[0018] 以活性炭、介孔炭、氧化硅、氧化铝、氧化铈、氧化钛、硅铝复合载体、氧化钛、氧化铈、磷酸锆、磷酸化氧化铈、磷酸化氧化锆、H-ZSM-5、H-β、H-Y、H-USY、H-MOR分子筛中的一种或二种以上混合物为载体,负载金属Pt、Pd、Ru、Ir、Ni、Co、Cu中的一种或二种以上的负载型金属催化剂、过渡金属碳化物或氮化物催化剂、雷尼镍催化剂、非晶态合金催化剂、质量浓度为36%的盐酸、硫酸、Nafion树脂、Amberlyst树脂、ZnCl₂、AlCl₃、H-ZSM-5、H-β、H-Y、H-USY、H-MOR分子筛、磷酸化氧化锆、氧化铈;

[0019] 其中负载型催化剂的金属含量在0.1%-30%之间;

[0020] 其中,加入催化剂的质量与反应底物溶液质量的比值在0.1%-50%之间;

[0021] 反应四,桥式四氢双环戊二烯的异构化反应催化剂为下述催化剂中的一种或二种以上:

[0022] 质量浓度为36%的盐酸、硫酸、Nafion树脂、Amberlyst树脂、ZnCl₂、AlCl₃、H-ZSM-

5、H-β、H-γ、H-USY、H-MOR分子筛、磷酸化氧化锆、氧化铈；

[0023] 其中，加入催化剂的质量与反应底物溶液质量的比值在0.01%-50%之间；

[0024] 反应一，糠醇溶液制备羟基环戊烯酮反应的溶剂为水或水与下述溶剂中的一种或二种以上混合：甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、四氢呋喃、二甲基亚砜、N,N-二甲基甲酰胺；

[0025] 其中糠醇的质量浓度为0.01%-99%；

[0026] 其反应温度在50℃-300℃之间；

[0027] 采用釜式反应器时，反应时间在0.001h-10h之间；采用固定床反应器时，其质量空速在0.01h⁻¹-100h⁻¹之间；

[0028] 反应二，羟基环戊烯酮与环戊二烯D-A反应可不用溶剂，也可采用下述溶剂中的一种或二种以上混合：

[0029] 水、苯、甲苯、苯甲醇、十氢萘、环己烷、正庚烷、正己烷；

[0030] 其中环戊二烯的质量浓度为0.1%-100%；

[0031] 其反应温度在0℃-250℃之间；

[0032] 采用釜式反应器时，反应时间在0.1h-100h之间；采用固定床反应器时，其质量空速在0.01h⁻¹-100h⁻¹之间；

[0033] 反应三，C10含氧化合物加氢脱氧反应可不用溶剂，也可采用下述溶剂中的一种或二种以上混合：

[0034] 水、二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿、苯、甲苯、苯甲醇、十氢萘、环己烷、正庚烷、正己烷；

[0035] 其中C10含氧化合物的质量浓度为0.1%-100%；

[0036] 其反应温度在100℃-350℃之间，氢气压力在0.1MPa-10MPa之间；

[0037] 采用釜式反应器时，反应时间在0.1h-48h之间；采用固定床反应器时，其体积空速在0.01h⁻¹-100h⁻¹之间；氢气与反应原料的摩尔比为2-1500；

[0038] 反应四，桥式四氢双环戊二烯的异构化反应可不用溶剂，也可采用下述溶剂中的一种或二种以上混合：

[0039] 水、二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿、苯、甲苯、苯甲醇、十氢萘、环己烷、正庚烷、正己烷；

[0040] 其中桥式四氢双环戊二烯的质量浓度为0.1%-100%；

[0041] 其反应温度在0℃-250℃之间；

[0042] 采用釜式反应器时，反应时间在0.1h-48h之间；采用固定床反应器时，其体积空速在0.01h⁻¹-100h⁻¹之间；

[0043] 反应一，糠醇溶液制备羟基环戊烯酮反应，可在釜式反应器中进行，也可以在固定床反应器中进行，其反应温度在160℃-250℃之间；糠醇的质量浓度为0.1%-10%；

[0044] 采用釜式反应器时，反应时间在0.01h-0.5h之间；采用固定床反应器时，其质量空速在在1h⁻¹-100h⁻¹之间；

[0045] 反应二，羟基环戊烯酮与环戊二烯的D-A反应可在釜式反应器中进行，也可以在固定床反应器中进行，其反应温度在0℃-100℃；其中羟基环戊烯酮质量浓度为10%-99%；

[0046] 采用釜式反应器时，反应时间在0.1h-10h之间；采用固定床反应器时，其质量空速在0.2h⁻¹-10h⁻¹之间；

[0047] 反应三，C10含氧化合物的加氢脱氧反应可在釜式反应器中进行，也可以在固定床

反应器中进行,其反应温度在200°C-300°C之间;氢气压力在1MPa-6MPa之间;其中C10含氧化合物的质量浓度为0.5%-20%;

[0048] 采用釜式反应器时,反应时间在1h-12h之间;采用固定床反应器时,其体积空速在 1h^{-1} - 10h^{-1} 之间,氢气与反应原料的摩尔比为2-150;

[0049] 反应四,桥式四氢双环戊二烯的异构化反应可在釜式反应器中进行,也可以在固定床反应器中进行,其反应温度在100°C-160°C间;其中桥式四氢双环戊二烯的质量浓度为20%-100%;

[0050] 采用釜式反应器时,反应时间在2h-24h之间;采用固定床反应器时,其体积空速在 1h^{-1} - 10h^{-1} 之间。

[0051] 反应一至反应四中的每一步反应可以单独在一个反应釜或固定床反应器中进行,也可将其中的两步或多步在一个反应釜或固定床反应器中同时进行。例如,反应二,由于其常温常压,无需催化剂就可以获得很高的转化率,一般无需把它当做单独的一步反应;反应三和反应四也多把它们并入一步进行。

[0052] 本发明具有如下优点:

[0053] 本发明所提供的方法合成JP-10航空燃料,其原料来自于可再生的木质纤维素平台化合物糠醇。其重排反应、加氢脱氧反应和异构化反应均采用常见的碱催化剂、加氢脱氧催化剂和酸催化剂,简单易得,催化剂成本较低。因此本专利的方法是一种非常实用由可再生的生物质平台化合物合成JP-10航空燃料的方法。

附图说明

[0054] 图1.糠醇重排反应产物羟基环戊烯酮的 ^1H -NMR谱图;

[0055] 图2.糠醇重排反应产物羟基环戊烯酮的 ^{13}C -NMR谱图;

[0056] 图3.羟基环戊烯酮与环戊二烯D-A产物C10含氧化合物的 ^1H -NMR谱图;

[0057] 图4.羟基环戊烯酮与环戊二烯D-A产物C10含氧化合物的 ^{13}C -NMR谱图;

[0058] 图5(a).四氢双环戊二烯的总离子流图;(b).四氢双环戊二烯的GC-MS图-1;(c).四氢双环戊二烯的GC-MS图-2。

具体实施方式

[0059] 下面将以具体的实施例来对本发明加以说明,但本发明的保护范围不局限于这些实施例。

[0060] 1.由糠醇制备羟基环戊烯酮的实验(催化剂的影响,釜式反应器)

[0061] 在100mL反应釜中,加入50mL质量浓度为2%的糠醇水溶液,加入一定量的碱催化剂,在一定温度下反应特定的时间。

[0062] 表1.不同碱催化剂的重排反应活性

[0063]

实施例	催化剂	催化剂的量/ mg	反应温度/ °C	反应时间/ h	羟基环戊烯 酮收率/%
实施例 1	NaOH	5	240	0.02	80
实施例 2	KOH	5	240	0.02	77
实施例 3	Na ₂ CO ₃	5	240	0.02	76
实施例 4	NaHCO ₃	5	240	0.02	75
实施例 5	质量浓度为 25%的氨水	20	240	0.02	73
实施例 6	Ca(OH) ₂	5	240	0.02	74
实施例 7	Mg(OH) ₂	5	240	0.02	74
实施例 8	CaO	5	240	0.02	76
实施例 9	MgO	5	240	0.02	77
实施例 10	镁铝水滑石	5	240	0.02	78
实施例 11	镍铝水滑石	5	240	0.02	79
实施例 12	CeO ₂	5	240	0.02	70
实施例 13	无	-	240	0.02	60
实施例 14	NaOH	1	240	0.02	76
实施例 15	NaOH	10	240	0.02	75
实施例 16	NaOH	20	240	0.02	60
实施例 17	NaOH	5	300	0.02	73
实施例 18	NaOH	5	220	0.02	76
实施例 19	NaOH	5	200	0.02	70
实施例 20	NaOH	5	160	0.2	60
实施例 21	NaOH	5	50	2	30
实施例 22	NaOH	5	240	0.01	75
实施例 23	NaOH	5	240	0.10	80
实施例 24	NaOH	5	240	0.5	73
实施例 25	NaOH	5	240	1	70
实施例 26	KOH	5	240	10	60

[0064] 由表1结果可以看出,不同碱催化剂均可有效的催化糠醇重排反应的发生,获得高收率的羟基环戊烯酮,其中碱性较弱的CeO₂效果略差。但是即使是不加任何催化剂,在较优的反应条件下仍然可以获得60%的羟基环戊烯酮的收率。催化剂用量对反应活性的影响比较显著,其中在5mg左右的NaOH可以获得较优的收率,大于或小于该数值,均会使得羟基环戊烯酮的收率减低。而反应时间的影响与催化剂用量类似,在0.02h的时候有最佳的收率,时间过长,会导致目标产物进一步发生副反应,降低产物收率;过短,则会有部分原料未完全转化,造成产率偏低。反应温度同样也有最优值,在240°C时,羟基环戊烯酮的收率达到最大,过高或过低的温度均导致产率小幅度下降。

[0065] 2. 由糠醇制备羟基环戊烯酮的实验(溶剂的影响,釜式反应器)

[0066] 在100mL反应釜中,加入50mL一定浓度的糠醇水溶液或者水与其它溶剂的混合溶液,以NaOH为催化剂,在240°C下反应0.02h。

[0067] 表2. 不同溶剂对重排反应活性的影响

[0068]

实施例	催化剂的量/ mg	溶剂	水与其它溶 剂的质量比	糠醇浓度/ %	羟基环戊烯 酮收率/%
实施例 27	0.25	水	-	0.1	99
实施例 28	1.25	水	-	0.5	95
实施例 29	25	水	-	10	65
实施例 30	200	水	-	80	40
实施例 31	5	水-THF	1	2	81
实施例 32	5	水-DMSO	1	2	80
实施例 33	5	水-DMF	1	2	79
实施例 34	5	水-甲醇	1	2	78
实施例 35	5	水-乙醇	1	2	78
实施例 36	5	水-丙醇	1	2	78
实施例 37	5	水-异丙醇	1	2	78
实施例 38	5	水-丁醇	1	2	77
实施例 39	5	水-异丁醇	1	2	77
实施例 40	5	水-THF	10	2	80
实施例 41	5	水-DMSO	0.1	2	75
实施例 42	5	水-DMF	0.01	2	65

[0069] 由表2结果可以看出,随着反应底物糠醇浓度的增加,羟基环戊烯酮的收率有了显著的降低,但是仍保持在一个较高的水平。这在实际生产过程中,需要综合考虑产率收率与能量效率来获得最佳浓度。采用混合溶剂对目标产物的产率影响不大,即使是混合溶剂与水的比例在较大范围内浮动,仍可获得较高的羟基环戊烯酮的收率。

[0070] 3.由糠醇制备羟基环戊烯酮的实验(固定床反应器)

[0071] 在固定床反应器中,用液相色谱泵以一定的速率泵入固定床反应器中不同浓度的糠醇水溶液,以镁铝水滑石为催化剂,在不同的温度下进行反应。

[0072] 表3.固定床反应器中糠醇重排反应活性

[0073]

实施例	质量空速/ h ⁻¹	糠醇浓度/ %	反应温度/ °C	羟基环戊烯酮收率/%
实施例 43	10	2	240	85
实施例 44	10	0.1	240	99
实施例 45	10	20	240	75
实施例 46	10	80	240	55
实施例 47	1	2	240	78

[0074]

实施例 48	0.1	2	240	65
实施例 49	100	2	240	68
实施例 50	10	2	300	83
实施例 51	10	2	200	77
实施例 52	10	2	150	60
实施例 53	10	2	100	53
实施例 54	10	2	50	31

[0075] 从表3可以看出,在固定床反应器中,比起釜式反应器,相同的糠醇浓度条件下,可以获得更高的羟基环戊烯酮的收率。固定床的空速太大或太小均会使得羟基环戊烯酮的收率降低,这与釜式反应器中反应时间影响产率的道理类似。温度对羟基环戊烯酮的生成有较大的影响,太低温度不利于目标产物的生成,240℃为最优的反应温度。

[0076] 4.羟基环戊烯酮与环戊二烯的D-A反应(釜式反应器)

[0077] 在100mL反应釜中,加入50mL的羟基环戊烯酮与环戊二烯的混合物(摩尔比1:2),不加催化剂或加入1%的催化剂,在一定温度下反应特定的时间。

[0078] 表4.不同催化剂的异构化反应活性

[0079]

实施例	催化剂	反应温度/ °C	反应时间/ h	C10 含氧化合物的收率/ %
实施例 55	无	170	10	45
实施例 56	无	120	10	50
实施例 57	无	70	10	60
实施例 58	无	25	72	80
实施例 59	无	25	10	50
实施例 60	质量浓度为 36%的盐酸	25	0.5	15
实施例 61	硫酸	25	0.1	10
实施例 62	Nafion	25	2	20
实施例 63	Amberlyst	25	1	16
实施例 64	ZnCl ₂	25	10	55
实施例 65	AlCl ₃	0	10	66
实施例 66	AlCl ₃	25	10	71

[0080] 从表4中的数据可以看出,无需催化剂,在室温下羟基环戊烯酮与环戊二烯可以很容易的通过D-A反应生成C10含氧化合物;加入少量的酸作为催化剂,可以略微增加反应速率。温度对该反应的影响很明显,这是因为高温不仅会加速该反应,同时也会导致环戊二烯自身D-A生产双环戊二烯的副反应加速。因而在实际生产中,一般选择较低反应温度。

[0081] 5.C10含氧化合物加氢脱氧生成桥式四氢双环戊二烯实验(不同催化剂,釜式反应器)

[0082] 在100mL反应釜中,加入50mL的含5%的C10含氧化合物-环己烷溶液,加入0.5g的催化剂,用氢气置换后充入4MPa的压力,在一定温度下反应特定的时间。

[0083] 表5.不同催化剂的双环戊二烯加氢化反应活性

[0084]

实施例	催化剂	反应温度/ °C	反应时间/ h	桥式四氢双环 戊二烯的收率 /%
实施例 67	Raney Ni+HUSY	250	3	85
实施例 68	20%Ru/AC+HCl	200	5	90
实施例 69	5%Pt/AC+HUSY	250	20	88
实施例 70	20%Ni/Al ₂ O ₃ .SiO ₂	250	20	85
实施例 71	5%Pt/ZrP	250	20	91
实施例 72	5%Pd/Nb ₂ O ₅	250	20	90
实施例 73	5% Pd/Al ₂ O ₃	250	20	87
实施例 74	5%Pd/MC	150	20	30
实施例 75	5%Pt/AC	100	20	11
实施例 76	5%Ir/AC	200	20	67
实施例 77	5%Co/AC	250	0.5	77
实施例 78	5%Cu/AC	250	5	74
实施例 79	5%Pd/TiO ₂	250	40	68

[0085] 从表5中的数据可以看出,表中所列的催化剂对C10含氧化合物的加氢脱氧反应均有很好的效果。温度对该反应的影响较大,当温度大于200度时,就可以高效的加氢脱氧C10含氧化合物生产桥式四氢双环戊二烯。

[0086] 6.C10含氧化合物加氢脱氧制备桥式四氢双环戊二烯实验(不同溶剂,釜式反应器)

[0087] 在100mL反应釜中,加入一定质量浓度的50mL的C10含氧化合物的溶液,加入0.2g的5%Ru/AC和1.0g HUSY分子筛,在250°C下反应5h。

[0088] 表6.不同溶剂对C10含氧化合物加氢脱氧化反应活性的影响

[0089]

实施例	溶剂	氢气压力/ MPa	C10 含氧化合 物的浓度/ %	桥式四氢双环 戊二烯收率/%
实施例 79	四氢呋喃	4	5	90
实施例 80	水	4	5	92
实施例 81	甲苯	4	5	85
实施例 82	十氢萘	4	5	88
实施例 83	环己烷	4	5	89
实施例 84	正庚烷	4	5	88
实施例 85	正己烷	4	5	88
实施例 86	环己烷	4	1	92
实施例 87	环己烷	4	10	86
实施例 88	环己烷	4	50	80
实施例 89	-	4	100	70
实施例 90	环己烷	0.5	5	79
实施例 91	环己烷	1	5	82
实施例 92	环己烷	6	5	90
实施例 93	环己烷	10	5	90

[0090] 从表6中的数据可以看出,表中所列的溶剂对C10含氧化合物的加氢脱氧反应均有很好的效果,而且在不加溶剂的情况下也可以获得较好的收率。氢气压力对反应影响不大,

当压力大于0.5MPa以上时,均能获得高收率的桥式四氢双环戊二烯收率。

[0091] 7.C10含氧化合物的加氢脱氧制备桥式四氢双环戊二烯实验(固定床反应器)

[0092] 在固定床反应器中,用液相色谱泵以一定的速率泵入固定床反应器中不同浓度的C10含氧化合物的四氢呋喃溶液,采用5%Pd/AC+HUSY为催化剂,在不同的温度下进行反应。

[0093] 表7.固定床反应器中C10含氧化合物加氢脱氧反应活性

[0094]

实施例	质量空速/ h ⁻¹	C10 含氧化合物的 浓度/ %	反应温度/ °C	桥式四氢双环戊 二烯收率/%
实施例 94	1	20	240	90
实施例 95	1	1	240	92
实施例 96	1	50	240	88
实施例 97	1	100	240	85
实施例 98	10	50	240	85
实施例 99	0.1	50	240	93
实施例 100	100	50	240	65
实施例 101	1	50	350	90
实施例 102	1	50	280	92
实施例 103	1	50	150	65
实施例 104	1	50	100	36

[0095] 从表7中的数据可以看出,在我们采用的条件下,底物浓度对加氢反应的影响不大,即使不采用溶剂,即原料浓度为100%,也可以获得较高收率的桥式四氢双环戊二烯。空速对桥式四氢双环戊二烯的影响不大。温度对桥式四氢双环戊二烯收率影响较大,当温度低于150°C时,桥式四氢双环戊二烯收率显著降低。

[0096] 8.桥式四氢双环戊二烯异构化生成挂式四氢双环戊二烯实验(不同溶剂,釜式反应器)

[0097] 在100mL反应釜中,加入一定质量浓度的50mL的桥式四氢双环戊二烯溶液,加入5.0g催化剂,在一定温度下反应2h。

[0098] 表8.不同溶剂对异构化反应活性的影响

实施例	溶剂	催化剂-反应温 度/°C	桥式双环戊二 烯的浓度/ %	挂式双环戊二 烯收率/%
实施例 105	苯	AlCl ₃ -20	50	95
实施例 106	甲苯	AlCl ₃ -20	50	92
[0099] 实施例 107	苯甲醇	AlCl ₃ -20	50	81
实施例 108	十氢萘	AlCl ₃ -20	50	89
实施例 109	环己烷	AlCl ₃ -20	50	90
实施例 110	正庚烷	AlCl ₃ -20	50	91
实施例 111	正己烷	AlCl ₃ -20	50	88
实施例 112	二氯甲烷	AlCl ₃ -20	1	80

[0100]	实施例 113	氯仿	AlCl ₃ -20	20	92
	实施例 114	二氯乙烷	AlCl ₃ -20	80	99
	实施例 115	-	HUSY-200	100	95
	实施例 116	二氯甲烷	AlCl ₃ -20	50	99
	实施例 117	环己烷	H-MOR-200	50	51
	实施例 118	环己烷	H-ZSM-5-200	50	52
	实施例 119	环己烷	H-β-200	50	65

[0101] 从表8中的数据可以看出,表中所列的溶剂对桥式四氢双环戊二烯的异构化反应均有很好的效果。底物浓度对反应影响较大,高浓度的底物有利于异构化反应。AlCl₃可以在低温下获得很高的异构化收率,H-USY在高温下异构化活性也是相当不错。

[0102] 9. 桥式四氢双环戊二烯异构化制备挂式四氢双环戊二烯实验(固定床反应器)

[0103] 在固定床反应器中,用液相色谱泵以一定的速率泵入固定床反应器中不同浓度的桥式四氢双环戊二烯的环己烷溶液,催化剂为H-USY分子筛,在不同的温度下进行反应。

[0104] 表9. 固定床反应器中异构化反应活性

[0105]

实施例	质量空速/ h ⁻¹	桥式四氢双环戊 二烯的浓度/ %	反应温度/ °C	挂式双环戊二烯 收率/%
实施例 120	1	50	200	95
实施例 121	1	0.1	200	75
实施例 122	1	10	200	90
实施例 123	1	100	200	94
实施例 124	10	50	200	88
实施例 125	0.1	50	200	97
实施例 126	100	50	200	74
实施例 127	1	50	300	95
实施例 128	1	50	250	95
实施例 129	1	50	220	96
实施例 130	1	50	150	56
实施例 131	1	50	100	20

[0106] 从表9中的数据可以看出,底物浓度对异构化反应的影响较大,增加底物浓度可以提高挂式四氢双环戊二烯收率。空速越小对挂式四氢双环戊二烯收率影响不大。反应温度在高温段200°C-300°C对挂式双环戊烯收率影响不大,当温度低至150°C时,挂式四氢双环戊二烯收率显著降低。

[0107] 从上述实施例可以看出,通过四个反应,完全可以实现从糠醇高收率的制备出挂式四氢双环戊二烯,所获得挂式四氢双环戊二烯的纯度大于98.5%,可以直接作为JP-10航空燃料使用。且该过程中采用的催化剂为常见、廉价的碱催化剂、加氢脱氧催化剂和酸催化剂。该过程绿色环保,是非常高效的由可再生的生物质平台化合物糠醇合成JP-10航空燃料的方法。

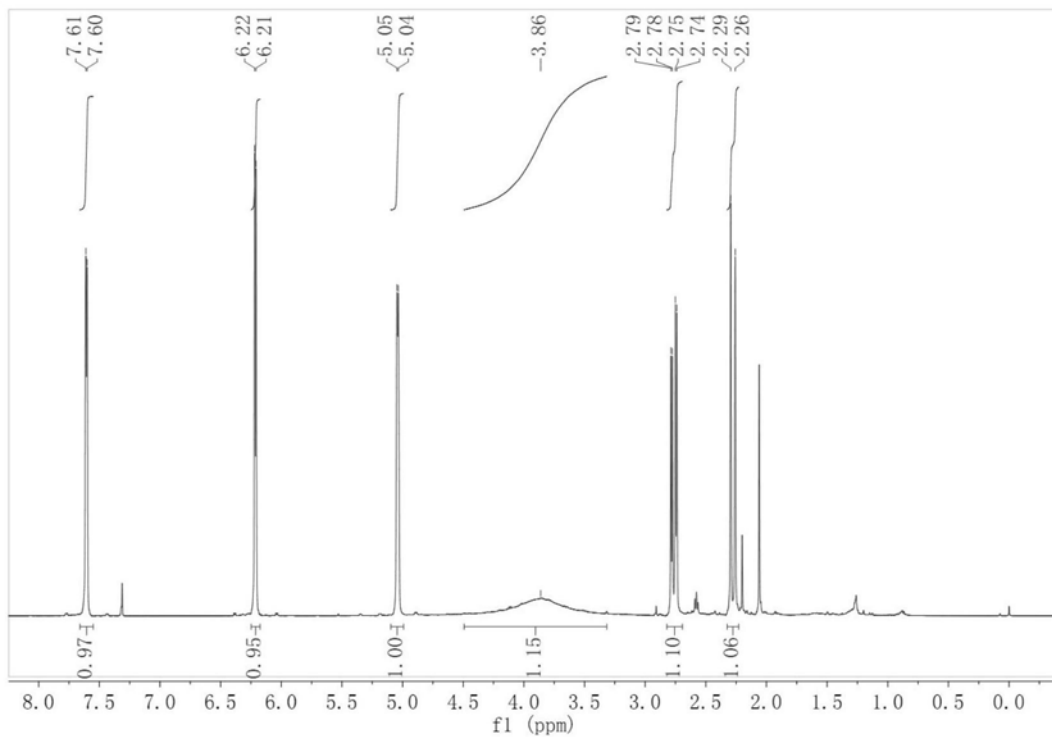


图1

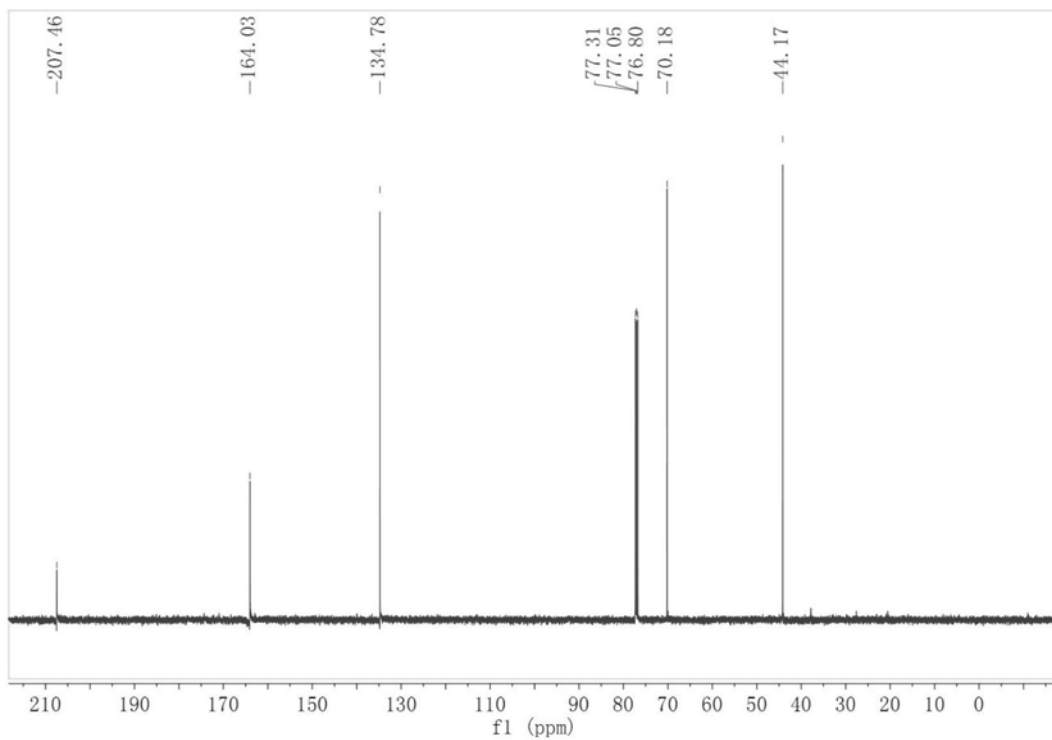


图2

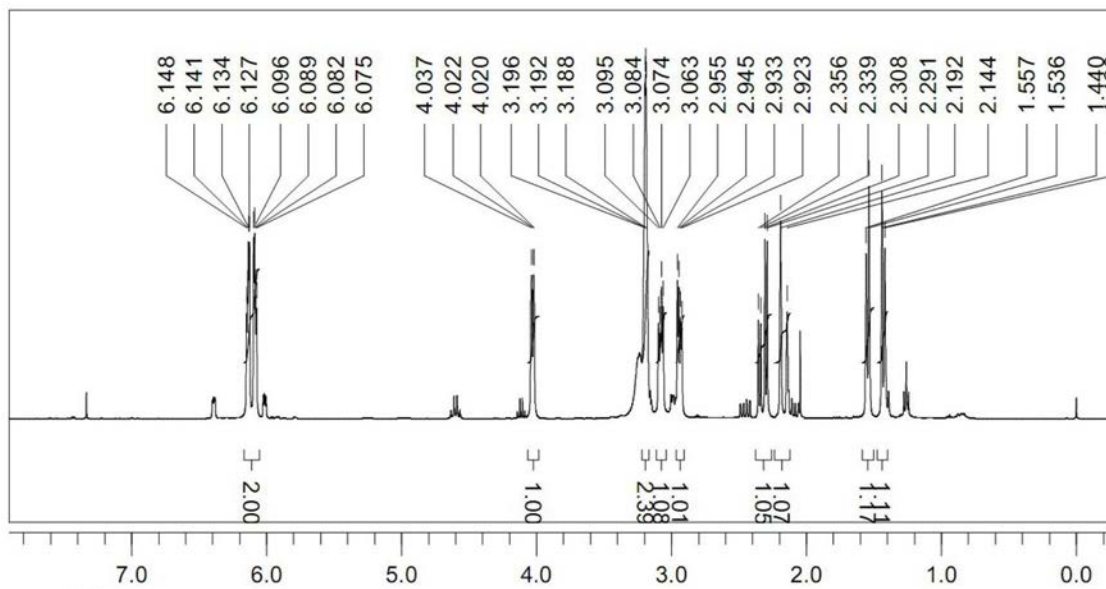


图3

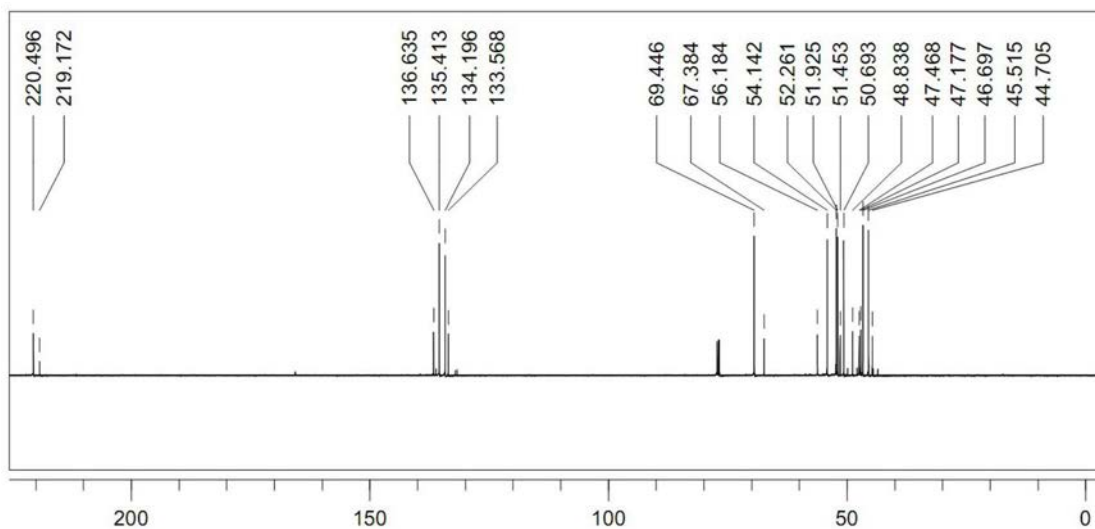
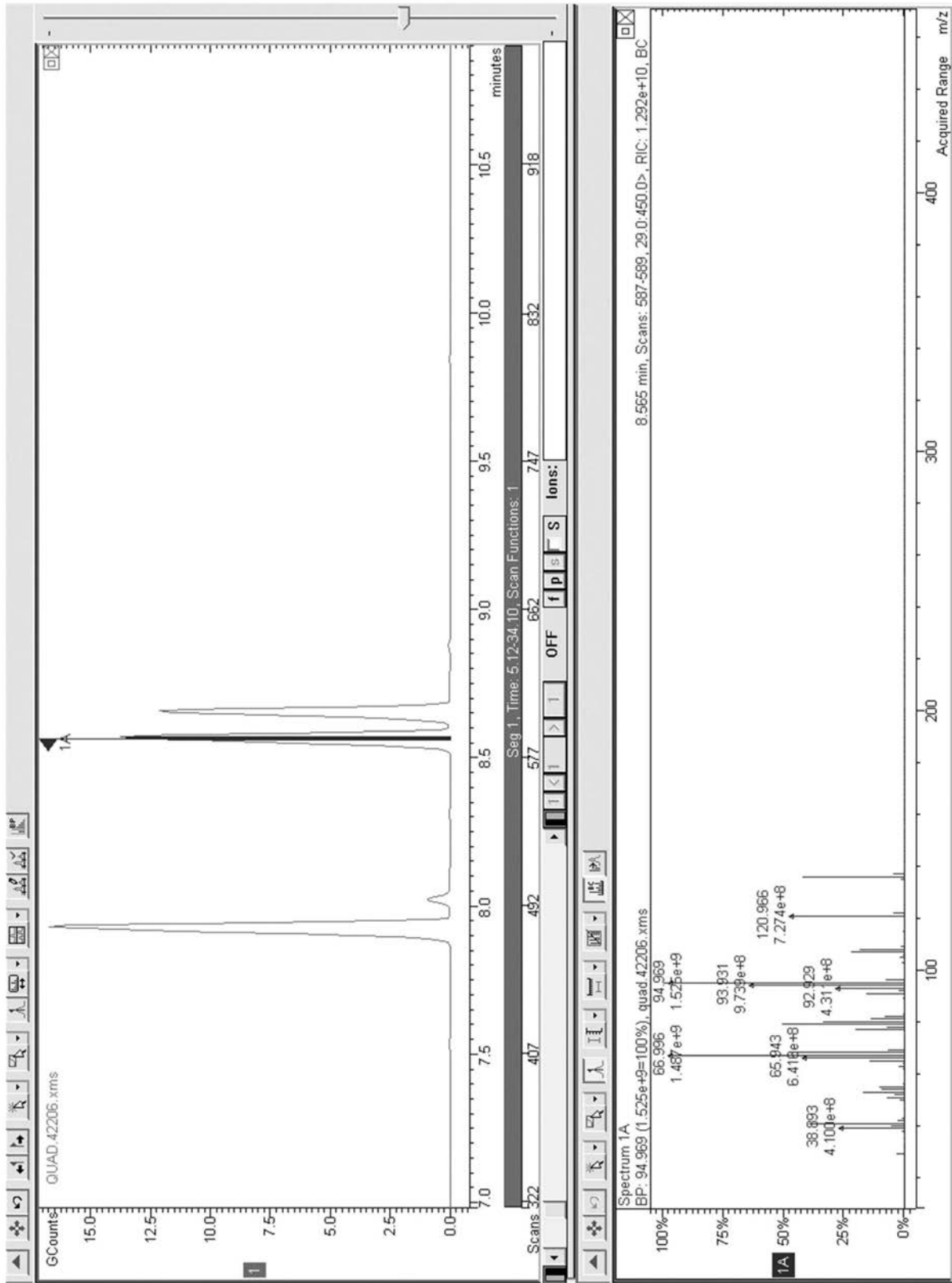
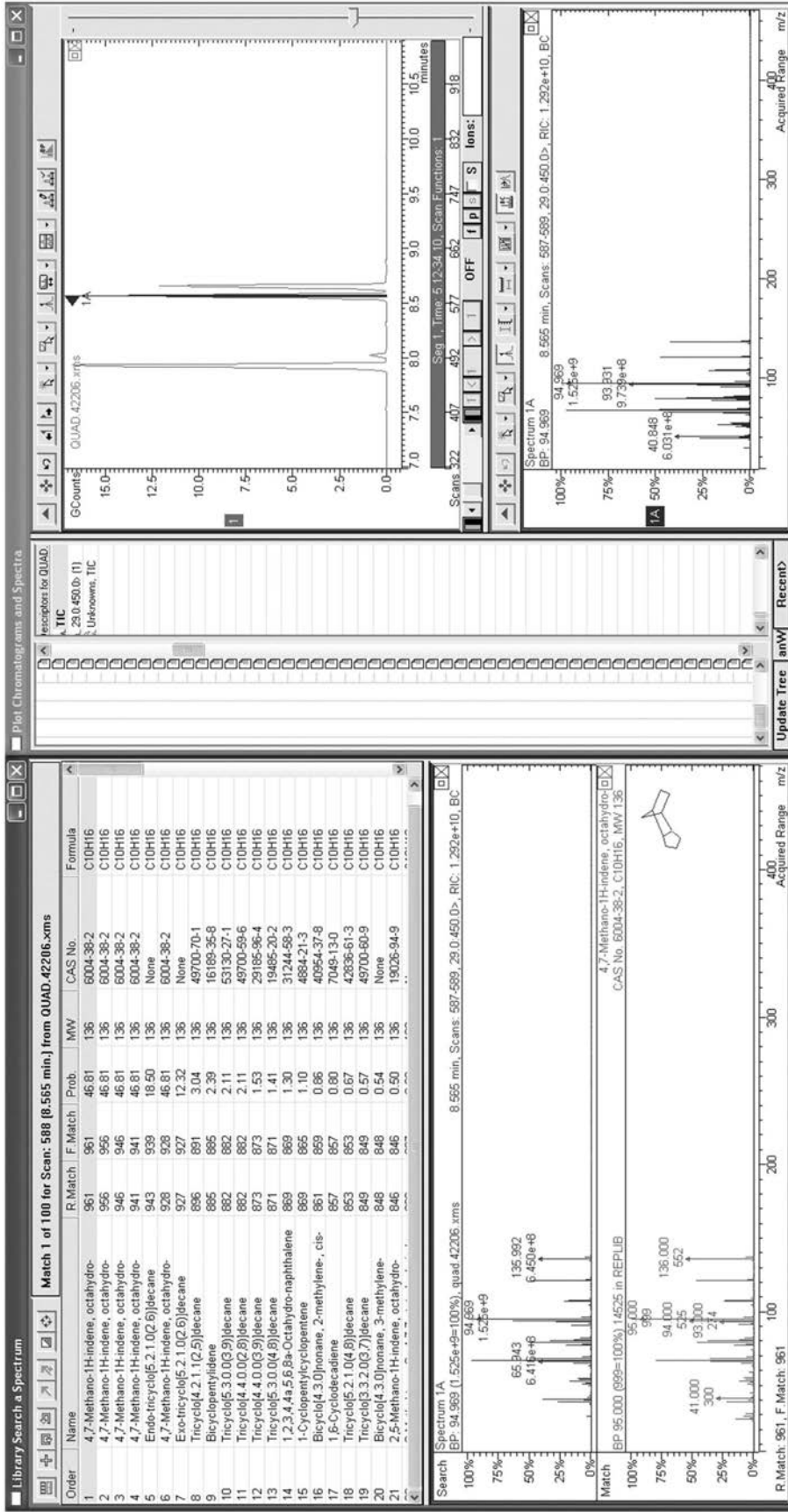


图4



a



b

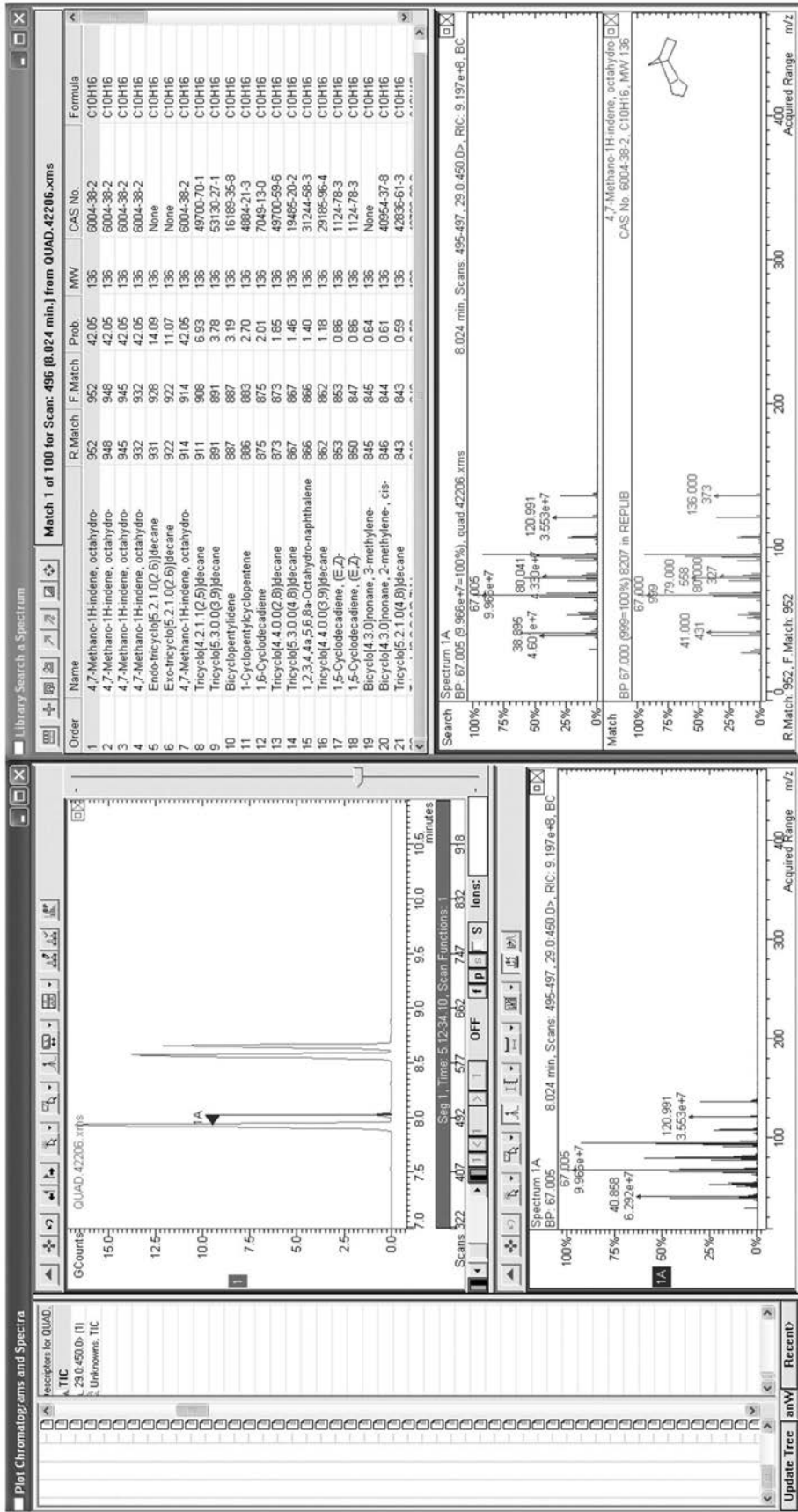


图5