

桥式四氢双环戊二烯异构化反应的研究

熊中强, 米镇涛, 张香文

(天津大学 化工学院教育部绿色合成与转化重点实验室, 天津 300072)

[摘要] 采用无水 AlCl_3 作为催化剂进行桥式四氢双环戊二烯(endo-THDCPD)的异构化反应, 采用气相色谱对反应原料、产物及杂质进行定量分析, 考察催化剂含量、反应温度对反应速率、反应转化率、收率、选择性及杂质生成量的影响。实验结果表明, 最佳反应条件为: 催化剂用量(质量分数)为3%、反应温度 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应 100 min 时, 转化率为94.67%, 收率为92.26%, 选择性为97.36%。以原料endo-THDCPD为对象考察反应动力学, 测定了反应动力学方程。

[关键词] 异构化; 高密度燃料; 挂式四氢双环戊二烯; 桥式四氢双环戊二烯; 双环戊二烯

[文章编号] 1000-8144(2004)03-0220-04

[中图分类号] TQ 517.43

[文献标识码] A

随着航空航天技术的发展, 现代飞行器的飞行速率越来越快, 对飞行器的整体性能包括其使用的燃料在内都提出了更高的要求, 在相同体积的条件下, 飞行器所携带的燃料密度越大、体积能量越高, 单位体积燃料所能提供的能量越多、飞行器性能越好。因此对高密度燃料的研究日益受到重视。挂式四氢双环戊二烯(exo-THDCPD)是一种性能优良的液体燃料^[1~4], 其密度为 0.94 g/ml 、体积热值为 39.6 GJ/m^3 , 同时拥有非常优良的低温性能(冰点 $-79\text{ }^\circ\text{C}$), 是现代新型高超音速飞行器的理想燃料^[5~8]。exo-THDCPD可由双环戊二烯(DCPD)经过加氢、异构化反应得到, 此外, 在异构化反应过程中存在着桥式四氢双环戊二烯(endo-THDCPD)异构化为金刚烷的副反应^[9,10]。

对于 DCPD 的加氢反应已有较多的报道^[11~13], 但 endo-THDCPD 异构化为 exo-THDCPD 反应的研究较少。本工作采用无水 AlCl_3 作为催化剂对异构化反应进行研究, 考察了催化剂含量、反应温度对反应速率、转化率、收率、选择性及杂质产生量的影响, 并对反应动力学进行了测定, 拟合出了反应动力学方程。

1 实验部分

1.1 实验原料与装置

endo-THDCPD: 纯度 96%, 实验室制备; 无水 AlCl_3 : AR, 天津化学试剂三厂。异构化反应在三口玻璃烧瓶中进行。

1.2 实验步骤

将一定量原料(endo-THDCPD)加入到反应器中, 通氮气保护。升温至反应温度后, 加入催化剂无水 AlCl_3 进行异构化反应。从加入催化剂时开始计时, 反应 100 min , 中间定时取样分析。实验在排除

外扩散影响下进行, 搅拌速率为 620 r/min 。

1.3 原料与产物分析

采用气相色谱法对原料、产物与杂质进行分析。色谱为美国惠普公司 HP-4890 气相色谱, 使用 HP-5 毛细管色谱柱(Crosslinked 5% PH ME Siloxane $30\text{ m} \times 0.53\text{ mm} \times 1.5\text{ }\mu\text{m}$ Film Thickness)。氢火焰离子化检测器, 载气(氮气)流量 30 ml/min , 空气流量 200 ml/min , 氢气流量 24 ml/min 。汽化室温度 $200\text{ }^\circ\text{C}$, 检测室温度 $250\text{ }^\circ\text{C}$, 柱温采用程序升温: 起始温度 $100\text{ }^\circ\text{C}$, 恒温 1 min , 以 $4\text{ }^\circ\text{C/min}$ 速率升温至 $132\text{ }^\circ\text{C}$, 恒温 1 min 。进样量 $0.3\text{ }\mu\text{l}$ 。

2 结果与讨论

2.1 催化剂用量的影响

在反应温度 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 不同催化剂用量($w = 1\% \sim 4\%$)对异构化反应的影响如图 1~图 4 所示。从图 1 可以看出, 随着催化剂用量的增加, endo-THDCPD 转化率增加, 反应速率加快, 但催化剂用量大于 3% 后对异构化反应的影响明显减小。催化剂用量低, 反应活性中心不足, 反应速率慢, 且由于反应中的积碳导致一定程度的催化剂失活, 反应最终的 endo-THDCPD 转化率低。由图 2 可看出, 催化剂的用量低于 2% 时, 产物收率较低; 催化剂的用量大于 3% 时收率较高。从图 3 可看出, 异构化反应在整个实验范围内都有较高的选择性, 但随着催化剂用量的增加选择性略有下降。由图 4 可看出, 催化剂用量低, 异构化反应几乎不生成金刚烷, 随着催化剂用量的增加, 金刚烷生成量明显增加, 催化剂

[收稿日期] 2003-09-09; [修改稿日期] 2003-11-05。

[作者简介] 熊中强(1977-), 男, 湖北省襄樊市人, 博士生, 电邮 zhqxiong@twmail.tju.cn。联系人: 张香文, 电话 022-27402604。

[基金项目] 国家 863 项目(2002AA723102)。

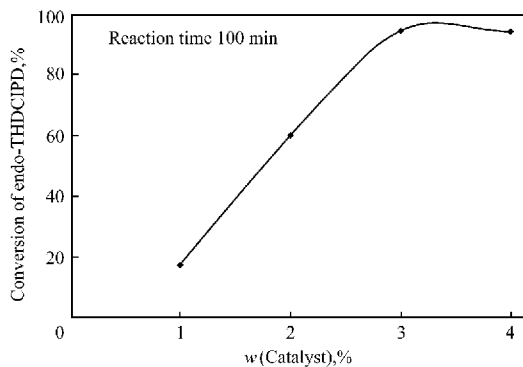


图 1 催化剂用量对 endo-THDCPD 转化率的影响

Fig. 1 Effect of catalyst dosage on conversion of endo-THDCPD.

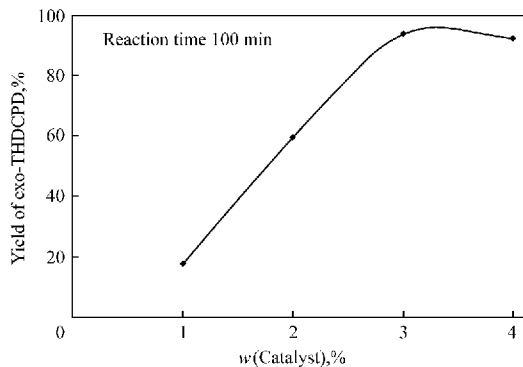


图 2 催化剂用量对 exo-THDCPD 收率的影响

Fig. 2 Effect of catalyst dosage on yield of exo-THDCPD.

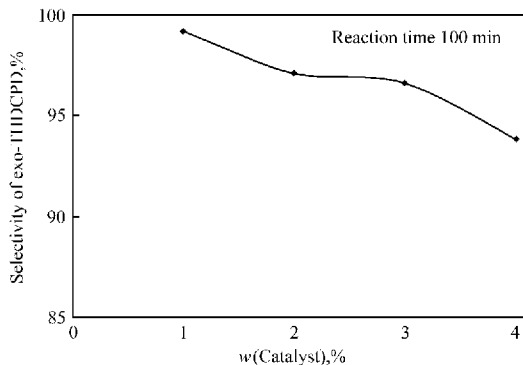


图 3 催化剂用量对选择性的影响

Fig. 3 Effect of catalyst dosage on selectivity.

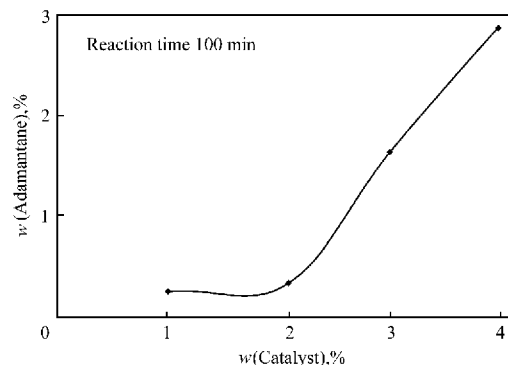


图 4 催化剂用量对金刚烷含量的影响

Fig. 4 Effect of catalyst dosage on content of adamantane.

的用量为 4% 时的反应结果几乎是催化剂用量为 3% 时的 2 倍。综上所述, 反应温度为 90 °C, 催化剂的最佳用量为 3%。

2.2 反应温度的影响

在催化剂用量为 3% 的情况下, 考察了 60~ 100 °C 下反应时原料、产物及其副产物含量的变化, 如图 5~ 图 8 所示。从图 5、图 6 可看出, 温度对异构化反应的影响较大, 低温条件下提高反应温度可显著提高异构化反应的转化率和收率, 但随着反应温度的继续升高, 其影响逐渐减弱。实验在 60 °C 进行时, 延长反应时间也不能显著提高 endo-THDCPD 的转化率。较低温度反应时, 升高反应温度对反应速率也有较大影响, 60 °C 反应 100 min 的转化率为 55.23%, 收率为 55.08%; 而在 80 °C 反应 5 min 时, 转化率为 86.42%, 收率为 85.97%。此后再继续升高反应温度对反应速率的影响不再明显, 在 80~ 100 °C 内, 反应收率、转化率变化较小。从图 7 可看出, 反应过程具备很高的选择性, 在实验温度范围内选择性均不低于 97%, 但随着反应温度的升高, 选择性有所下降。综合反应收率、转化率考虑, 选定反应的较佳温度为 80 °C。

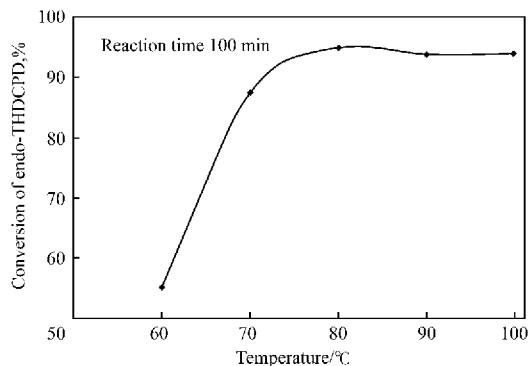


图 5 温度对 endo-THDCPD 转化率的影响

Fig. 5 Effect of temperature on conversion of endo-THDCPD.

endo-THDCPD 异构化反应产物中的副产物金刚烷是 THDCPD 的另一种同分异构体。由图 8 可看出, 随温度的升高金刚烷含量也增加。在 60 °C 反应时没有金刚烷杂质出现, 但此时 endo-THDCPD 的转化率低; 70 °C 时, 反应初始阶段没有金刚烷生成, 当反应进行到 25 min 时金刚烷才出现; 高于 80 °C 时, 金刚烷和 exo-THDCPD 均是在反应初期同时生成, 其后 exo-THDCPD 的含量虽然很高, 但金刚烷生成量较少, 说明金刚烷是由 endo-THDCPD 直接异构生成的, 与 exo-THDCPD 的生成反应是平行反应。温度高, 金刚烷含量高, 说明升

高温有利于其生成。金刚烷的生成不仅会降低 *exo*-THDCPD 的收率,而且还给后续分离、提纯工作带来困难,对燃料的使用性能也会产生影响。因此,异构化反应的温度应控制在 80 °C 比较适宜。

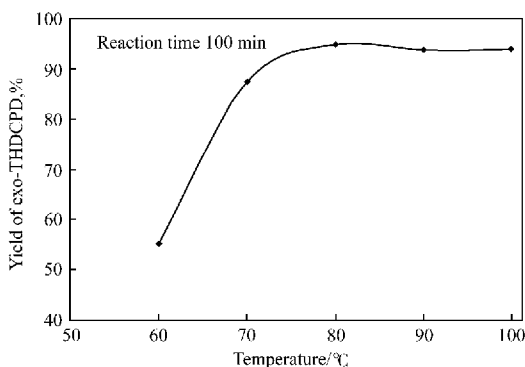


图 6 温度对 *exo*-THDCPD 收率的影响

Fig. 6 Effect of temperature on yield of *exo*-THDCPD.

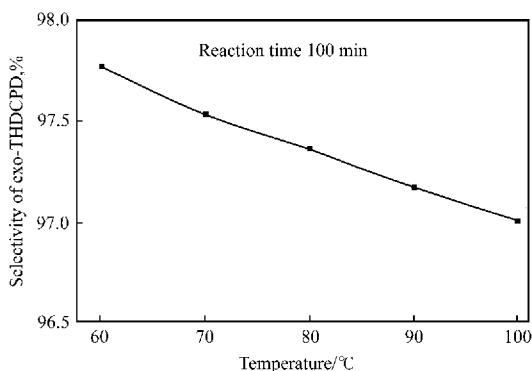


图 7 温度对反应选择性的影响

Fig. 7 Effect of temperature on selectivity.

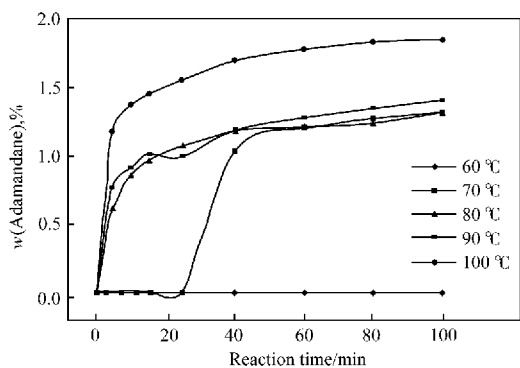


图 8 温度对金刚烷含量的影响

Fig. 8 Effect of temperature on content of adamantane.

在催化剂用量 3%、反应温度 80 °C 条件下,反应 100 min, 转化率为 94.67%, 收率为 92.26%, 选择性为 97.36%。

2.3 反应动力学的测定

反应在排除外扩散的条件下进行动力学测定

(搅拌速率 620 r/min)。在催化剂用量 3% 的条件下测定了 60, 70, 80, 90, 100 °C 下的动力学数据, 测定结果列于表 1。

表 1 异构化反应动力学数据

Table 1 Kinetic data of isomerization reaction

Reaction time / min	endo-THDCPD conversion, %				
	60 °C	70 °C	80 °C	90 °C	100 °C
0	0	0	0	0	0
5	11.06	25.36	86.40	88.73	92.26
10	12.83	36.72	92.22	92.34	94.34
15	15.37	57.05	93.05	93.97	94.45
25	22.64	76.87	93.49	94.14	94.63
40	34.34	83.06	93.57	94.65	94.91
60	50.52	85.36	94.64	94.72	94.93
80	54.17	86.60	94.65	94.83	95.06
100	55.23	87.35	94.67	95.03	95.32

烷烃、环烷烃的异构化反应此前已有了较多的研究, 结论表明多数反应不仅选择性很好, 且反应是一级反应, 可采用一级反应对动力学进行回归^[14], 因此对于 *endo*-THDCPD 异构化生成 *exo*-THDCPD 的反应, 本实验按照一级反应进行计算, 拟合的动力学方程为:

$$r = 6.944 \times 10^8 \exp(-78.52 \times 10^3 / RT) \times c$$

式中, r 为反应速率, mol/(L·s); c 为 *endo*-THDCPD 的浓度, mol/L; R 为理想气体常数, 8.314 J/(mol·K); T 为反应温度, K。实验测得反应的活化能 $E = 78.52$ kJ/mol。

3 结论

(1) 无水 $AlCl_3$ 催化 *endo*-THDCPD 异构化合成 *exo*-THDCPD 反应的最佳反应条件为: 催化剂用量 3% (质量分数)、温度 80 °C、反应时间 100 min。

(2) 在最佳实验条件下异构化的反应结果为: 转化率 94.67%, 收率 92.26%, 选择性 97.36%。

(3) 反应的活化能为 78.52 kJ/mol, 拟合动力学方程为 $r = 6.944 \times 10^8 \exp(-78.52 \times 10^3 / RT) \times c$ 。

参 考 文 献

- Norton R V, et al. Method for Preparing High Density Liquid Hydrocarbon Fuels. US 4 355 194. 1982
- Janoski E J, et al. Process for Isomerization of Tetrahydrodimethyldicyclopentadiene. US 4 288 644. 1981
- Norton R V, et al. Product of High Energy Fuel. US 4 270 014. 1981
- 张香文. 新型高密度燃料的合成及性能研究: [学位论文]. 天津: 天津大学化工学院, 2003

- 5 Schneider A W, et al. Isomerization of endo- Tetrahydrodicyclopentadiene to a Missile Fuel Diluent. US 4 086 284. 1978
- 6 Akira T. Method for Producing exo- Tetrahydrodicyclopentadiene and Catalyst for Isomerization Reaction .JP 2002 302 460. 2002
- 7 Akira T . Method of Producing exo- Tetrahydrodicyclopentadiene. JP 2002 255 866. 2002
- 8 Chung H S, Chen C S H, Kremer R A, et al. Recent Developments in High- Energy Density Liquid Hydrocarbon Fuels. *Energy Fuels*, 1999, **13**: 641~ 649
- 9 郭建维, 崔英德, 米镇涛等. 双环戊二烯加氢异构化合成金刚烷. 催化学报, 2001, **22**: 271~ 274
- 10 米镇涛, 郭建维, 邱立勤. 笼状烃金刚烷的新合成方法. 燃料化学学报, 1998, **26**: 89~ 92
- 11 孙文学, 赵锁奇, 王仁安. 离子液体在石油化工中的应用. 石油化工, 2002, **31**: 855~ 859
- 12 顾彦龙, 杨宏洲, 邓友全. 室温离子液体中双环戊二烯加氢以及金刚烷合成. 石油化工, 2002, **31**: 345~ 348
- 13 米镇涛, 杨军, 李家玲等. 双环戊二烯固定床加氢催化体系研究. 燃料化学学报, 1997, **25**: 492~ 497
- 14 承烈等著. 烃类异构化. 北京: 中国石化出版社, 1992. 78

Study on the Isomerization of endo- Tetrahydrodicyclopentadiene

Xiong Zhongqiang, Mi Zhentao, Zhang Xiangwen

(School of Chemical Engineering, The Key Laboratory of Green Chemical Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

[Abstract] Exo- tetrahydrodicyclopentadiene (exo- THDCPD), the isomer of endo- tetrahydrodicyclopentadiene (endo- THDCPD), can be used as an excellent liquid fuel with high density and low viscosity at low temperature. For the isomerization of the latter, $AlCl_3$ was used as catalyst. Effects of catalyst amount, reaction temperature on reaction rate, conversion, yield, selectivity and by- product were investigated. Content of raw material, product, by- product were analyzed by GC. Optimal reaction conditions were: catalyst 3%, temperature 80 °C, reaction time 100 min with conversion 94.67%, yield 92.26%, and selectivity 97.36%. Kinetic equation of endo- THDCPD isomerization was obtained.

[Keywords] isomerization; high density fuel; endo- tetrahydrodicyclopentadiene; endo- tetrahydrodicyclopentadiene; dicyclopentadiene

(编辑 赵红雁)

• 国内简讯 •

潍坊亚星公司氯化聚乙烯开发项目通过鉴定

潍坊亚星集团有限公司氯化聚乙烯(CPE)生产技术与装备开发项目近日通过专家鉴定。

20世纪80年代末,潍坊亚星集团有限公司引进赫司特公司技术建成这套CPE装置,并买断赫司特公司CPE专利技术。经过10多年来不断开发创新,先后进行了5次大规模技术改造,亚星“CPE生产技术与装备开发”取得重大突破,实现了装置大型化、产品系列化、生产自动化,拥有了新的CPE成套技术和与之配套的大型化装备。

其主要成果包括:建立了以盐酸和多种助剂等为介质的新水溶液反应体系,通过调整反应介质浓度、分散剂体系和引发剂的配比等工艺参数,可灵活开发市场需求的新产品,目前CPE品种已由原来5种发展到17种;将CPE的氯化反应釜体积提高到40 m³,解决了我国长期存在的单釜产率低的问题,节能降耗显著;成功设计了结构独特的分体式搅拌器、新型釜温测定系统、搪瓷监测系统等,对过滤器、离心机、干燥器、尾气洗涤器等重要关键配套设备进行了全面更新改造,形成了具有自主知识产权完整的大型CPE生产系统;自主开发成功适合新反应体系的控制软件,在国内首次实现对

原料准备、反应体系调整、氯化、过滤分离、干燥研磨、涂敷包装、废水处理等7个单元的工艺流程控制,其中氯化反应控制软件包可根据产品配方、工艺参数等灵活调整,使生产过程更稳定,产品质量更好。

浙工大对纳米二氧化硅增强、增韧聚丙烯的研究

由于纳米粒子具有许多特殊的性质,引起了科学工作者的广泛兴趣。但是,纳米二氧化硅(SiO_2)比表面积大、表面活性极强,填充到聚丙烯(PP)中,与PP相容性差,因为纳米 SiO_2 极易团聚,所以难以制备出高性能的PP。浙江工业大学化工材料学院采用经表面处理的纳米 SiO_2 ,用熔融共混法改性PP,并对该体系进行了较为系统的研究。

研究了纳米二氧化硅改性聚丙烯体系的热处理前后力学性能和加入交联剂、弹性体对该体系的影响。实验结果表明,纳米 SiO_2 添加量在2%左右时,可提高聚丙烯的拉伸强度10%、拉伸弹性模量30%、冲击强度80%。聚丙烯经140 °C热处理并加入2.0%~2.4%的DVB交联剂和二次挤出加工,可以进一步提高该体系的拉伸强度和冲击强度。