

# 挂式四氢双环戊二烯的合成与应用进展

张 启 武建庆 李海刚 张家栋 秦东升 (濮阳市联众兴业化工有限公司, 河南 濮阳 457000)

**摘要:** 挂式的聚四氢双环戊二烯 (exo-THEDCPD) 燃料又称为 EJP-10, 是一种性能优良的高能量低密度端向量子聚碳氢乙烯燃料, 由于其主要应用领域范围广, 可用于作为一种超音速火箭喷气发射燃料单体使用, 也可以和其他喷气燃料单体组合起来用于发射战术导弹。使用性能好, 有着高密度, 高能量, 低温度冰点, 低粘度等诸多优点, 是非常好的有发展前途的民用超高速发动机的高温吸热专用燃料之一。JP-10 主要以甲基聚丙烯酸酯为主要原料, 通过氢、合理化两个反应过程制造, 本文综合阐述了当前 exo-TEDCAD 制造的研究和技术现状, 包括反应原理、过程路线、主要技术参数等内容, 加上氢和理性催化剂, 作为重点, 介绍了工程的研究进展, 并指出了 exo-THD 技术的各个优点和缺点, 通过气体状态的连续和液体串联法。

**关键词:** 挂式四氢双环戊二烯; 桥式四氢双环戊二烯; 异构催化剂; 工艺

## 1 exo-THDCPD 的合成工艺

当前用在工业上的二氢合成过程 exo-THEDCPD 主要分为两个主要步骤, 第一步它是合成 dcpd 它是在连续快速流动的反应器中加热生成固体氢的过程 endo-TDCPD, endo-TDCPD 和它是合成 exo-THEDCPD 的同种异构体, endo-TDCPD 的稳定冰点温度为 79℃, 常温下合成固体氢的状态、低温下的性能比较差不能直接用来作为合成液体燃料的氢使用。此外, 还可由需要各种低温和高性能的元件 exo-TEDPD 元件构成, 在添加氢的过程中使用的催化剂。一般来说是 ptpd. ni 等复合金属耐热负荷原料是在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或使用活性炭作为载体上加工制造的; 第二十一阶段以中间体和产品原料 endo-TDCDP 等为主要原料, 通过应用催化剂的各种催化相互作用可以进行各种结构化化学反应, 介绍了应用 endothdcpdi 等结构化反应催化剂的原料种类和产品发展应用过程。强 B 酸、无水产物 AlCl<sub>3</sub>、固体荷载化合物 AlCl<sub>3</sub>、离子作为液体、沸石等高分子气体筛选的催化剂。

### 1.1 强 B 酸催化剂

1968 年, 美国这项专利已被报道以高温浓缩后的硫酸为工作触媒, endo-TCD 在工作温度大约为 90℃ 的工作条件下, 在硫酸反应釜中均匀加水搅拌 6h。反应过程结束后主要成分基层稳定, exo-THEDCPD 的平均收视率可以达到 67%, 虽然强 B 酸催化活性较好, 但有很多问题。例如, 使用媒体成本高, 触媒的平均使用量大, 平均工作反应时间长。同时, 反应加热过程中也会产生大量的 SO<sub>2</sub>, 对环境有很大影响, 这些危害使得强 B 酸催化剂逐渐被其他新催化剂取代。

### 1.2 离子液体

离子盐将液体从极度低温 (100℃ 以下) 转化到高温液体硝酸盐, 一般由有机阳性阴离子和无机阴性阳离子共同构成。近年来, 离子化的液体可以作为一种绿色的碱性溶剂和红色催化剂被广泛使用, 离子化的液体可以作为红色酸性水的催化剂, 以 AlCl<sub>3</sub> 为中心的异构化催化剂代替催化剂的 endo-TCD 进行异构化反应被关注。PD

的结构化反应迅速发生, endo-TDCPD 的转换率和 exo-TDCPD 的选择性都超过了 98%, 但是反应温度太高, 反应时间太长, 离子液体的容量太大, 所有的 exo-TDCPD 都容易生成副产品的乙烷。系列的包括卤代氯化卤代烷基咪唑和新的卤代氯化卤代烷基咪唑吡啶、氯胺酸的阴离子作为液体、溶剂和化学催化剂、高收视率、绿色合成 exo-TDCPD、endo-THEDCPD 几乎全部转换。在吡啶反应中的温度 50℃、反应时间 3h、AlCl<sub>3</sub> 与吡啶氯化 1-甲基-3-丁基咪唑或吡啶氯化丁基吡啶的摩尔比为 1.5 或 1.8、离子化的液体与 enendo-THDCPD 的摩尔比为 1.0 或 0.5 时, exo-THDCPD 的收率达 97.8%。也研究了可用于异构化合成 exo-THDCPD 的离子液体, 实验结果表明, 催化剂的酸 I 生和选择性可通过改变 AlCl<sub>3</sub> 在离子液体中所占的比例进行优化。与此同时, 因骨架重排、烷基化、裂化和聚合等生成的副产物可通过合理地设计催化剂和改变反应条件而降落到最少。在含有氯化 1-丁基-3-四二甲基咪唑类的阴离子盐的液体中可再加入 60% 的离子 AlCl<sub>3</sub>, 于 50℃ 下进行反应, endo-THDCPD 的产物转化率可高达 98.9%, exo-THDCPD 的氯化选择性反应达到 100%, 得到了一种性能优良的高密度燃料。离子液体具有独特的溶解性能可代替有机溶剂, 且后处理简单, 避免了处理残余催化剂产生酸性废水, 是一代环境友好的催化剂。但是阳离子钠和液体钠在作为异构化合物催化剂时仍存在诸多合成问题工艺复杂、成本高等问题。

### 1.3 沸石分子筛沸石分子

由于石碑固体酸离子催化剂的特殊分子结构化学特性和特殊反应化学特性, 催化剂吸附载体和改性吸附材料分离剂等广泛应用于生物化学以及工业的各个领域, 石碑的金属分子除了结构的巨大特殊性和材料种类的广泛多样性之外, 其分子结构和化学性能的结构改性也随之而来而使石碑的高分子复合材料的结构改性技术研究和材料合成技术开发问题受到广泛关注。在异构化反应中, 分子催化的活性高, 选择性好, 与生成物的分离容

易,有反复使用,对环境好的优点,现在,分子催化剂在异构化合成 *exo*-TEDPD 的研究中显示着大的进展。

### 1.3.1 不同类型分子筛对异构化的影响

以 HP, H-mordenite, HZSM-5, HY 分子筛为催化剂催化 *endo*-THDCPD 异构化的结果表明,分子筛的大孔径和强酸性是催化反应所必需的。邢恩会采用不同类型的沸石分子筛催化 *endo*-THDCPD 进行异构化反应,对催化剂孔道尺寸的影响进行了研究。研究实验结果表明, H $\beta$  分子筛和新的 HZSM-5 分子中的筛对异构化化学反应基本上为无活性, HY 分子中的筛则分别表现为超出较高的异构化活性,反应物和生成产物化学分子的物理动力学分子尺寸均分别大于新的 HZSM-5 和小于 H $\beta$  分子筛的孔道尺寸,反应物化学分子很难在已经通过扩散释放进入产物分子中的筛孔道内从而发生化学反应,生成的酶和产物化学分子也不易通过扩散释放出去,因此发生反应活性极低。具有较大扩散孔径的 X 或 Y 型中小分子反应筛则使其能有效允许作为反应物和衍生产物的小分子在孔道内自由移动扩散,从而使其具有较高的催化活性。根据临床经验,高温温度会直接使分子动力学筛中直径较大的 HY 分子快速进入对于低温时不能快速进入的孔道,高温下对于 H $\beta$  分子筛活性可异构化为 *nendo*-THDCPD,但其活性与存在 HY 分子中的筛活性有较大温度差距。在用 HY 分子筛催化 *endo*-THDCPD 进行异构化反应时发现,异构化反应是在分子筛笼的气相中进行的,并用 H/D 交换实验证明碳正离子为反应中间体。文献报道了在 HY, HUSY, H $\beta$ , HZSM-5, HMOR 分子筛上气相异构化合成 *exo*-THDCPD 的方法,该反应在固定床反应器系统中进行,60min 后椅式产物的收率达到 96.5%~98.8%。但该方法需使用大量的载气,且催化剂失活很快。

### 1.3.2 F 改性分子筛对异构化的影响

F 作为强吸电子元素引入到催化剂内部,通过与骨架元素的结合影响骨架元素的电性质,从而影响催化剂的表面酸 I 生及酸分布。由于 F 的体积较小,所以对催化剂的孔径影响较小(骨架坍塌除外),因此, F 元素在异构化催化剂中的应用颇为广泛,尤其是在轻质烷烃的异构化中起到了很大的作用。研究了 F 元素对 HY 分子筛性能的影响,分析了用 F 改性后 HY 分子筛的强酸中心成机理,他认为由于 F-Al-OH 基团的强极化作用,使羟基解离成 H 形成 B 酸中心,增强了 B 酸的酸性。同时,由于含 F 基团 AlF 和 F 原子的强诱导效应,形成了 L 酸中心。以制备 HY 分子改性筛的粉为催化载体,采用不同室温用酸过量和水浸渍的方法分别制备了不同浓度含量的分子改性粉和 HY 分子粉的筛作为催化剂。XRD 表征结果显示, F 原子的引入能使分子筛产生脱铝现象, F 与非骨架 Al 相互作用, F 用量越大,脱铝现象越严重。经适量晶体 F 改性后,催化剂基本完全保持了

原来的在分子中和筛的晶体结构,分子中的筛与晶体 F 可以发生相互作用,并使这种催化剂的化学性能特点得到很大改善。NH-TPD 分析结果也表明,较高的 F 用量使脱铝现象严重,导致催化剂的表面酸中心减少,弱酸量和中强酸量均下降。最佳且适宜的化学反应处理条件形式为:以负载量为 1% (W) 的反应原料温度 F/HY 为中性化学催化剂,活化反应材料气体温度 300℃,反应催化原料气体温度 240℃,催化剂与初始反应催化原料的中性化学产物质量浓度比例确定为 0.25:1,溶剂材料中的甲基环己烷与反应原料的比 *endo*-THDCPD 的摩尔比 10:1,初始反应催化材料压力 1MPa,反应时间 1.5h。以稳定性较好的 HUSY 和 HSSY 分子筛为载体制备了一系列 F 改性催化剂,从负载量和焙烧温度两个方面研究了 *endo*-THDCPD 异构成 *exo*-THDCPD 的催化性能。F 元素作为强吸电子元素被引入到载体中,通过高温焙烧促使 F 元素与骨架元素结合,从而改善了分子筛体系的表面酸性。综合考察了 F 改性对两种酸性 Y 分子筛的影响,并指出两种载体间的差异性。结果还表明,适当的负载量和焙烧温度可改善催化剂性能,主要表现为强酸位数量减少,中强酸位数量增加;活性方面表现为,转化率和金刚烷收率下降,椅式产物收率和选择性提高。

## 2 结束语

石碑本身和离子液体触媒被传统的非水 AlCl<sub>3</sub> 触媒代替,但作为 *endo*-TD 的结构化触媒效果很高。例如,催化剂的活性和稳定性,目标产品的选择性还没有达到令人满意的效果。无论是二阶段法还是一阶段法,都是将分子触媒作为在合成 *exo*-THPD 过程中重点研究的结构化触媒,为了选择合适的口径分子本身,会进行变性处理。例如,通过平衡提高金属分子催化筛材料表面的化学酸度,改良分子筛,提高分子催化剂的活性和自身的化学稳定性,并且可以协助如何通过平衡提高金属分子负荷的氧和氢催化活性和提高分子材料筛的异构化催化活性。双环四氢甲基 (dcpd) 连续剂是合成一个重要阶段,悬浮的四氢甲酯 (*exo*-THEDCPD) 的双环多功能合成催化剂它也是用于合成乙烯 *exo*-THEDCPD 的国家重点化学研究实验对象。

### 参考文献:

- [1] 黄彩凤. 挂式四氢双环戊二烯的合成与应用进展 [J]. 化工与医药工程, 2018(01):19-22.
- [2] 董行, 王文科, 赵杰, 陶志平. 挂式四氢双环戊二烯的合成进展 [J]. 化工管理, 2019(08):60-61+63.
- [3] 方祝青, 林娜, 苏阔, 黎汉生, 等. 挂式四氢双环戊二烯 (*exo*-THDCPD, JP-10) 合成工艺研究进展 [C]. 2017.
- [4] 丁宁, 赵会吉, 李孟杰, 刘晨光, 安高军, 熊春华. 挂式四氢双环戊二烯的合成方法及催化剂的研究进展 [J]. 石油化工, 2014(09):103-109.