

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2017 年 9 月 28 日 (28.09.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/161780 A1

- (51) 国际专利分类号:
C07C 13/567 (2006.01) C07C 5/00 (2006.01)
C07C 1/20 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2016/089625
- (22) 国际申请日: 2016 年 7 月 11 日 (11.07.2016)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201610165310.8 2016 年 3 月 22 日 (22.03.2016) CN
- (71) 申请人: 天津大学 (TIANJIN UNIVERSITY)
[CN/CN]; 中国天津市南开区卫津路 92 号, Tianjin 300072 (CN)。
- (72) 发明人: 邹吉军 (ZOU, Jijun); 中国天津市南开区卫津路 92 号, Tianjin 300072 (CN)。 潘伦 (PAN, Lun); 中国天津市南开区卫津路 92 号, Tianjin 300072 (CN)。 张香文 (ZHANG, Xiangwen); 中国天津市南开区卫津路 92 号, Tianjin 300072 (CN)。 王庆法 (WANG, Qingfa); 中国天津市南开区卫津路 92 号, Tianjin 300072 (CN)。 王莅 (WANG, Li); 中国天津市南开区卫津路 92 号, Tianjin 300072 (CN)。
- (74) 代理人: 北京权泰知识产权代理事务所 (普通合伙) 等 (BEIJING PANTECH INTELLECTUAL

PROPERTY LAW FIRM et al.) 等; 中国北京市朝阳区樱花西街樱花园甲 23 号华昌行商务楼 204 室, Beijing 100029 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第 21 条(3))。

(54) Title: METHOD FOR PREPARING PERHYDROFLUORENE OR PERHYDROFLUORENE ALKYL SUBSTITUENT

(54) 发明名称: 一种全氢茚或全氢茚烷基取代物的制备方法

(57) Abstract: A method for preparing perhydrofluorene or a perhydrofluorene alkyl substituent, comprising the following steps: (1) reacting a phenolic compound or an arene compound or an aromatic ketone compound or an aromatic ether compound with a benzyl compound to allow alkylation in the presence of a first catalyst to generate substituted or unsubstituted diphenylmethane, wherein the first catalyst is an acid catalyst; and (2) reacting the substituted or unsubstituted diphenylmethane with hydrogen to allow hydrogenation or hydrodeoxygenation in the presence of a second catalyst to obtain perhydrofluorene or a perhydrofluorene alkyl substituent, wherein the second catalyst is a mechanical mixture of a metal catalyst and an acid catalyst or a metal catalyst loaded on an acid catalyst.

(57) 摘要: 一种全氢茚或全氢茚烷基取代物的制备方法, 该方法包括如下步骤: (1)使酚类化合物或芳烃类化合物或芳酮类化合物或芳醚类化合物与苄基化合物在第一催化剂存在下发生烷基化反应, 生成取代的或未取代的二苯甲烷; 其中所述第一催化剂为酸性催化剂; (2)使所述取代的或未取代的二苯甲烷在第二催化剂的存在下与氢气进行加氢或加氢脱氧反应, 得到全氢茚或全氢茚烷基取代物; 其中所述第二催化剂为金属催化剂和酸催化剂的机械混合物或负载在酸催化剂上的金属催化剂。

WO 2017/161780 A1

一种全氢茛或全氢茛烷基取代物的制备方法

技术领域

本发明属于高能量密度燃料合成领域，涉及全氢化茛或全氢化茛烷基取代物的制备方法。

背景技术

高密度燃料是人工合成的作为燃料使用的液体碳氢化合物，从本质上说，与石油炼制的碳氢燃料，如航空煤油 Jet A、火箭煤油 RP-1 等相同，可应用于所有以煤油为燃料的吸气式发动机和火箭发动机。与石油炼制的燃料相比，高密度燃料的密度有很大程度的提高，而质量燃烧热值基本相当，因此也可以称为高能量密度燃料，其体积热值有很大的提高，在油箱体积一定的情况下，可以提供更多的推进动力，显著提高飞行器的航程或运载能力。

高密度液体碳氢燃料，如 RJ-4, RJ-5, JP-10，都是以双环戊二烯基化合物、乙炔等为原料，通过 Diels-Alder 加成，加氢合成而来。这些燃料都是以石油和煤等的化石资源为基础得来的。生物质原料也可以用来制备高密度燃料，最广泛存在的生物质资源是木质纤维素，其平台化合物分子有苯酚、苯甲醚、愈创木酚、环己酮、环戊酮、丙酮、 γ -戊内酯及糠醛等。目前，通过这些平台化合物分子制备的高密度燃料主要是一些长链烷烃，多环碳氢化合物的合成较少，Green Chemistry 2015, 17 (8), 4473-4481 采用环己酮制备密度为 0.887 g/ml 的复合燃料，Scientific Reports 5, Article number: 9565 (2015)以环戊醇制备密度为 0.91 g/ml 的燃料。

全氢化茛是一种三环碳氢化合物，其密度在 20℃时可以达到 1.012g/ml，可以作为油品添加剂提高油品的密度。现有的合成方法通过还原茛得到，而茛可以通过苯和二氯甲烷烷基化反应，或者含卤素或者硼酸位的二苯甲烷类衍生物分子内环化得到。专利 EP0911309A1 提出了金属负载在氧化物载体上将二苯甲烷基衍生物转化为茛基化合物的路线；文献 Angew. Chem. Int. Ed. 2012, 51, 5359-5362 采用有机贵金属催化剂催化二苯甲烷衍生物脱氢环化制备茛；文献 Angew. Chem. Int. Ed. 2012, 51, 5359-5362; Org. Lett., Vol. 11, No. 20, 2009; J. AM. CHEM. SOC. 9 VOL. 130, NO. 48, 2008, 16159; Adv. Synth. Catal. 2010, 352, 3267-3274 采用钯基催化剂催化含卤素的芳烃分子内环化制备茛基化合物。将茛加氢为全氢化茛是一个相对较难的过程，专利 CN102701897A 在洗油馏分加氢制备环烃类化合物的方法中最高得到

32.8%的茚，且全氢化茚的选择性只有 28.8%，文献 Chem. Eur. J. 2009, 15, 6953-6963 采用异丙醇为溶剂，Rh/C 为催化剂，5MPa 的 H₂ 的条件下，茚加氢为全氢茚的收率只有 80%。

现有制备全氢茚或全氢化茚烷基取代物的制备方法是茚或其烷基取代物加氢。其中茚的来源有两个：一是煤焦油，茚在高温焦油中约含 1.0~2.0%，经过冷却，结晶，离心分离，得到粗茚，然后将工业茚溶于苯中，再经中和水洗，脱溶，将茚重新蒸馏，馏出物用汽油和乙醇重结晶得到 95% 的纯茚，此种方法耗能较大；二是通过含卤素或硼酸位的联环芳烃发生分子内或分子间的烷基化反应得到，例如，Angewandte Chemie International Edition 2012, 51 (22), 5359-5362 采用 Ru 活化 2,2-二苯基乙酸的 C-H，环化得到茚；Angewandte Chemie International Edition 2010, 49 (16), 2909-2912 用 Ru 催化 1,2-二卤苯和苯硼酸发生交叉偶联和分子内的环化得到茚；Advanced Synthesis & Catalysis 2010, 352 (18), 3267-3274 用钌催化 2-卤-2'-甲基-1,1'-联苯发生分子内的烷基化反应得到茚，但此方法成本高，难以实现工业化。茚的大批量生产的一种方法是二氯甲烷和苯或联苯在三氯化铝的催化作用下发生烷基化反应，但此种方法引入了具有毒性的苯，而且引入的卤素分离回收困难，生产成本低，环境污染重，同时还原茚的衍生物的条件较苛刻，收率较低。

发明内容

本发明的目的在于提供全氢化茚及全氢化茚烷基取代物的新的制备方法。该方法包括如下步骤：

(1) 使酚类化合物或芳烃类化合物或芳酮类化合物或芳醚类化合物与苄基化合物在第一催化剂存在下发生烷基化反应，生成取代的或未取代的二苯甲烷；其中所述第一催化剂为酸性催化剂；

(2) 使所述取代的或未取代的二苯甲烷在第二催化剂的存在下与氢气进行加氢反应或加氢脱氧反应，得到全氢茚或全氢茚烷基取代物；其中所述第二催化剂为金属催化剂和酸催化剂的机械混合物或负载在酸催化剂上的金属催化剂。

优选地，所述第一催化剂选自 SiO₂-Al₂O₃、HZSM-5、Al-MCM-41、H β 、MMT-K10、SAPO-34、USY、H₃O₄₀PW₁₂·xH₂O、Amberlyst-15、Nafion、AlCl₃、FeCl₃、ZnCl₂、CuCl₂、金属改性的 HPW、Nb₂O₅、WO₃ 或液体磷酸中的一种或多种，第一催化剂的加入量为苄基化合物重量的 0.5~26%。优选地，金属改性的 HPW 为 Sn_{0.5}TPA, HfTPA。

优选地，所述金属催化剂选自 Cu、W、Mo、Ni、Pd、Pt、Ru、Ir、Rh、Zn 或 PtNi、

CoNi、CoMo、IrFe、PdPt、RuCu 中的一种或几种；所述酸催化剂选自 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、HZSM-5、Al-MCM-41、H β 、MMT-K10、SAPO-34、USY、 $\text{H}_3\text{O}_{40}\text{PW}_{12}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、Amberlyst-15、Nafion、 AlCl_3 、 FeCl_3 、 ZnCl_2 、 CuCl_2 、金属改性的 HPW ($\text{Sn}_{0.5}\text{TPA}$, HfTPA)、 Nb_2O_5 、 WO_3 或液体磷酸中的一种或多种；所述金属催化剂与所述酸催化剂机械混合时二者的质量比为 0.02% 以上，所述金属催化剂负载在所述酸催化剂上时二者的质量比为 0.02~10%。

优选地，所述酚类化合物选自苯酚、愈创木酚、3-甲基苯酚、2-甲基苯酚、3-甲氧基苯酚、4-乙基苯酚、儿茶酚、4-乙烯基苯酚、3-甲氧基儿茶酚、4-乙基-2-甲氧基苯酚、2-甲氧基-4-乙烯基苯酚、2,6-二甲氧基苯酚、4-甲基-2,6-二甲氧基-苯酚或 4-烯丙基-2,6-二甲氧基苯酚；所述芳烃类化合物选自苯、甲苯、乙苯、二甲苯、三甲苯、2-烯丙基苯、1-乙基-2-甲基苯、1,2,4,5-四甲基苯、萘、1-甲基萘；所述芳酮类化合物选自苯甲酮、苯乙酮、苯丙酮或 3,4-二甲氧基-1-苯乙酮；所述芳醚类化合物选自苯甲醚、1-乙基-4-甲氧基苯；所述苄基化合物选自苯甲醇、2-甲基苯甲醇、4-甲基苯甲醇或二苄醚。

优选地，所述烷基化反应条件如下：反应温度 50~200℃，反应时间为 0.5~24h，酚类化合物或芳烃类化合物或芳酮类化合物或芳醚类化合物与苄基化合物的摩尔比为 2:1~30:1；

优选地，所述加氢反应条件如下：所述第二催化剂与所述取代的或未取代的二苯甲烷的质量比为 0.01~23%，氢气压力 3~8MPa、反应温度 120~250℃，反应时间 2~40h。

优选地，增加所述第二催化剂中的金属催化剂的比例，以提高全氢茚和/或全氢茚烷基取代物的选择性。

本发明的全氢茚或全氢茚烷基取代物可以用作液体喷气燃料的用途。

本发明的有益效果：

1、本发明首先采用酸催化剂，催化酚类或芳烃类或芳酮类或芳醚类化合物烷基化反应，得到取代的或未取代的二苯甲烷，然后采用金属催化剂催化加氢/脱氧/分子内环化，将取代的或未取代的二苯甲烷转化为全氢化茚或全氢化茚烷基取代物的高密度燃料。此过程无卤素和高毒性物质的引入，催化剂可以重复利用，为全氢化茚及其烷基取代物的制备提供了新的实用方法。本发明人意外发现，通过控制金属催化剂与酸性催化剂的比例，可以控制燃料中全氢化茚及其烷基取代物的含量。

2、合成全氢化茚及其烷基取代物的现有技术分两个阶段，首先得到茚的衍生物，然后再还原得到全氢化茚及其烷基取代物。得到茚的衍生物的过程或引入卤素或者需要制备含卤素或者硼酸位的二苯甲烷衍生物作为原料，操作流程复杂，污染重，并且第二个阶段还原茚

的衍生物的反应条件较苛刻，收率较低。针对第一阶段原料的问题，本发明以木质素来源的酚类或芳烃类或芳酮类或芳醚类化合物为原料，通过简单的烷基化反应，以天然的含氧官能团代替卤素得到类卤素的取代的或未取代的二苯甲烷，原料来源绿色，易规模化生产，成本低且环境友好；针对分子内的环化和茆及其衍生物难加氢的问题，本方法将分子内环化和加氢/脱氧有效地结合起来，实现一步得到全氢化茆或其烷基取代物。此工艺过程条件温和，且产品选择性可控，为本发明人首次得到。

3、针对大批量生产的生物质燃料密度低的问题，要得到更高密度（或高能量密度）的碳氢化合物，必须增加环数。本发明从木质素出发合成含有三环的全氢化茆及全氢化茆烷基取代物生物质燃料，可以大幅提高生物质燃料的密度，得到高能量密度的燃料。提高了全氢茆和/或全氢茆烷基取代物的选择性。

4、本发明人还意外发现，在固定木质素衍生物和相应的催化剂量的情况下，通过连续加入茆基化合物的方法，同时保持两者的摩尔比始终为 30:1 的情况下，可以连续的将木质素衍生物几乎完全转化，并且选择性很高。

附图说明

无。

具体实施方式

以下通过实施例来进一步说明本发明的实施。实施例仅仅是示例性的，而非限制性的。

本发明将木质素衍生物（即一些酚类或芳烃类或芳酮类或芳醚类化合物，所述酚类化合物选自苯酚、愈创木酚、3-甲基苯酚、2-甲基苯酚、3-甲氧基苯酚、4-乙基苯酚、儿茶酚、4-乙基苯酚、3-甲氧基儿茶酚、4-乙基-2-甲氧基苯酚、2-甲氧基-4-乙基苯酚、2, 6-二甲氧基苯酚、4-甲基-2, 6-二甲氧基-苯酚或 4-烯丙基-2, 6-二甲氧基苯酚；所述芳烃类化合物选自苯、甲苯、乙苯、二甲苯、三甲苯、2-烯丙基苯、1-乙基-2-甲基苯、1,2,4,5-四甲基苯、萘、1-甲基萘；所述芳酮类化合物选自苯甲酮、苯乙酮、苯丙酮或 3, 4-二甲氧基-1-苯乙酮；所述芳醚类化合物选自苯甲醚、1-乙基-4-甲氧基苯；所述茆基化合物选自苯甲醇、2-甲基苯甲醇、4-甲基苯甲醇或二苎醚等）和茆基化合物（2-甲基苯甲醇、4-甲基苯甲醇、2-甲基苯甲醇的异构体、苯甲醇以及苯甲醇的脱水缩合产物二苎醚等）进行烷基化反应得到二苯甲烷衍生物（取代的或未取代的二苯甲烷），然后通过加氢/脱氧/分子内环化得到以全氢化茆或全氢化茆烷基取代物为主要成分的混合物及全氢化茆或全氢化茆烷基取代物

纯品。

此方法分为两步实现。第一步是烷基化反应。木质素衍生物与苄基化合物在酸性催化剂 ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、HZSM-5、Al-MCM-41、H β 、MMT-K10、SAPO-34、USY、 $\text{H}_3\text{O}_{40}\text{PW}_{12}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (HPW)、Amberlyst-15、Nafion、 AlCl_3 、 FeCl_3 、 ZnCl_2 、 CuCl_2 、金属改性的 HPW (如 $\text{Sn}_{0.5}\text{TPA}$ 、HfTPA)、 Nb_2O_5 、 WO_3 等金属氧化物及液体磷酸) 的作用下, 并保持两种反应物摩尔比 2:1 到 30:1 下, 在反应温度 50~200℃的范围, 进行烷基化反应得到二苯甲烷衍生物 (取代的或未取代的二苯甲烷)。木质素衍生物为含氧官能团的化合物, 是木质素热裂解或者是酸性催化水解得到的一些酚类化合物或芳酮类化合物或芳醚类化合物, 也可以是这些酚类化合物发生脱氧反应得到的芳烃, 或烷基转移得到的一些烷基芳烃化合物, 包括甲苯, 二甲苯, 三甲苯, 乙苯, 1-乙基-2-甲基苯, 2-丙烯基苯, 1,2,4,5-四甲基苯, 萘, 1-甲基萘等; 苄基化合物包括 2-甲基苯甲醇, 4-甲基苯甲醇, 2-甲基苯甲醇的异构体, 苯甲醇以及苯甲醇的脱水缩合产物二苄醚等。催化剂的加入量为苄基化合物质量的 0.5~26%, 反应时间 0.5~24h。反应结束后, 通过减压蒸馏的方式分离得到二苯甲烷衍生物。

第二步, 二苯甲烷衍生物 (取代的或未取代的二苯甲烷) 的脱氧/环化/加氢反应。将一定量的二苯甲烷衍生物, 在金属催化剂 (Cu、W、Mo、Ni、Pd、Pt、Ru、Ir、Rh、Zn) 或双金属催化剂 (PtNi、CoNi、CoMo、IrFe、PdPt、RuCu 等) 和酸催化剂 ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、HZSM-5、Al-MCM-41、H β 、MMT-K10、SAPO-34、USY、 $\text{H}_3\text{O}_{40}\text{PW}_{12}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (HPW)、Amberlyst-15、Nafion、 AlCl_3 、 FeCl_3 、 ZnCl_2 、 CuCl_2 、金属改性的 HPW (如 $\text{Sn}_{0.5}\text{TPA}$ 、HfTPA)、 Nb_2O_5 、 WO_3 等金属氧化物及液体磷酸) 机械混合物或负载在酸催化剂上的金属催化剂 (保持金属催化剂和酸性载体的质量比例在 0.02% 以上, 负载型的催化剂的负载量 0.02~10% 范围内), 氢气压力 3~8MPa 之间, 温度 120~250℃, 反应时间 2~40h, 生成全氢化茚及其烷基取代物比例可以调控的混合物或纯品。

实施例 1

将 25.2g 苯甲醚和 3.08g 二苄醚, 0.1g MMT-K10 加入容积为 50mL 的三口烧瓶中, 磁力搅拌, 温度 110℃的条件下反应 2 小时; 将上述反应混合物转移至蒸馏装置中减压蒸馏提纯, 在 -0.08MPa 下收集温度为 160~210℃的馏分, 得到无色有机馏分 6g。

用气相色谱对制备二苯甲烷衍生物烷基化反应产物进行分析, 二苄醚转化率 100%, 苯甲醚转化率 15%, 二苯甲烷衍生物 (即取代的或未取代的二苯甲烷) 收率 90%。经过减压蒸馏后可以得到纯二苯甲烷或有取代基的二苯甲烷混合物。

实施例 2-18

同实施例 1, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、HZSM-5、Al-MCM-41、H β 、MMT-K10、SAPO-34、USY、 $\text{H}_3\text{O}_{40}\text{PW}_{12}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (HPW)、Amberlyst-15、Nafion、 AlCl_3 、 FeCl_3 、 ZnCl_2 、 CuCl_2 、金属改性的 HPW (如 $\text{Sn}_{0.5}\text{TPA}$, HfTPA)、 Nb_2O_5 、 WO_3 等金属氧化物及液体磷酸等都可以分别催化木质素含苯环衍生物与苄基化合物 (2-甲基苯甲醇、4-甲基苯甲醇、2-甲基苯甲醇的异构体、苯甲醇以及苯甲醇的脱水缩合产物二苄醚等) 的烷基化反应。现将催化剂及其用量、反应物转化率、反应物比例、反应温度、反应时间、以及二苯甲烷衍生物 (即取代的或未取代的二苯甲烷) 的收率的结果列于表 1:

表 1

实 施 例	原料 1 及 质量	原料 2 及 质量	原 料 1/ 原 料 2	催化剂	催 化 剂 的 质 量 (g)	反 应 温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	反 应 时 间 (h)	原料 1 的 转 化 率 (%)	原 料 2 的 转 化 率 (%)	二 苯 甲 烷 衍 生 物 选 择 性 (%)
2	苯 酚 21.93g	二 苄 醚 46.20g	1:1	$\text{Sn}_{0.5}\text{TPA}$	6.8	110	6	100	100	65
3	苯 甲 醚 25.20g	2- 甲 基 苯 甲 醇 1.90g	15:1	HZSM-5	0.2	110	4	6	100	93
4	三甲苯 28.01g	二苄醚 1.54g	30:1	SAPO-34	0.1	110	1.5	7.0	100	100
5	二 甲 苯 24.74g	苯 甲 醇 12.59g	2:1	USY	6.8	50	18	28	100	72
6	乙苯 24.74g	二 苄 醚 2.31g	20:1	$\text{H}_3\text{O}_{40}\text{PW}_{12}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (HPW)	0.1	160	0.5	10.8	100	95
7	1-乙基-2- 甲 基 苯 28.01g	苯 甲 醇 8.40g	10:1	AlCl_3	6.8	160	13	8.3	100	85
8	苯 18.20g	二 苄 醚 7.70g	5:1	FeCl_3	7.0	110	8	30	100	80
9	2-丙烯基	二苄醚	3:1	HfTPA	0.3	130	1.8	55	100	78

	苯 27.54g	15.4g								
10	苯 乙 酮 28.00g	二苯醚 7.70g	6:1	Al-MCM-4 1	0.3	130	1.8	38.1	100	82
11	1,2,4,5- 四 甲 基 苯 31.28g	二 苯 醚 3.85g	12:1	Amberlyst-1 5	7.0	50	20	16.6	100	88
12	愈创木酚 28.93g	4- 甲 基 苯 甲 醇 28.47g	1:1	ZnCl ₂	7.2	110	12	58	100	67
13	1-乙基-4- 甲氧基苯 31.74g	二苯醚 3.08g	15:1	CuCl ₂	0.3	110	2	12.4	100	90
14	2-甲基苯 酚 25.20g	二 苯 醚 2.57g	18:1	Nb ₂ O ₅	7.2	200	6	10	100	95
15	3- 甲 氧 基 苯 酚 28.93g	二苯醚 3.08g	15:1	SiO ₂ -Al ₂ O ₃	0.3	110	3.5	12	100	92.3
16	4- 乙 基 苯 酚 28.47g	二苯醚 1.54g	30:1	WO ₃	0.1	200	0.5	6.8	100	100
17	3- 甲 氧 基 儿 茶 酚 32.66g	苯甲醇 25.20g	1:1	Nafion	7.2	50	24	58	100	68
18	2, 6-二甲 氧基苯酚 35.92g	二苯醚 1.85g	25:1	磷酸	7.2	50	24	7.5	100	97

由以上实施例 1-18 看出，木质素衍生物（酚类或芳烃类或芳酮类或芳醚类化合物）可以和苯基化合物在摩尔比在 2:1 至 30:1 的范围内，温度在 50~200℃的范围内，达到 6 %以上的转化率。苯基化合物可以完全转化。苯基化合物的比例越低，双环化合物的收率越高。当木质素衍生物和苯基化合物的比例为 30:1 时，烷基化产物选择性可以达到 100%。温度越高，苯基化合物越容易发生自身转化，生成副产物。对应于所有列出的酸性催化剂都可以发生相同的反应。对于所有的木质素衍生物（包括酚类或芳烃类或芳酮类或芳醚类化合物）都可以在所列出的酸性催化剂下与苯基化合物（2-甲基苯甲醇、4-甲基苯甲醇、2-甲基苯甲醇的异构体、苯甲醇以及苯甲醇的脱水缩合产物二苯醚等）发生烷基化反应。但是酸性越高，反应时间越短，苯基衍生物越容易发生副反应。

实施例 19

将 30g 邻苄基苯甲醚, 3.6g 钨碳, 3g HZSM-5 催化剂加入容积为 100 mL 的带搅拌的加压反应釜中, 其中钨碳中钨的质量百分含量为 5wt%, 搅拌速率为 680 转/分钟, 在氢气压力为 6MPa、温度为 200°C 的条件下加氢反应 10 小时, 离心分离得到 26g 无色有机液体。

用 GC-MS 分析对制备的燃料进行分析, 该产物是由两种组分组成 (包括收率 35% 二环己基甲烷和 65% 全氢茚的混合物)。

实施例 20-34

同实施例 19, 金属催化剂 (Cu、W、Mo、Ni、Pd、Pt、Ru、Ir、Rh、Zn 等) 或双金属催化剂 (PtNi、CoNi、CoMo、IrFe、PdPt、RuCu 等) 与酸催化剂 ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、HZSM-5、Al-MCM-41、H β 、MMT-K10、SAPO-34、USY、 $\text{H}_3\text{O}_{40}\text{PW}_{12}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (HPW)、Amberlyst-15、Nafion、 AlCl_3 、 FeCl_3 、 ZnCl_2 、 CuCl_2 、金属改性的 HPW (如 $\text{Sn}_{0.5}\text{TPA}$ 、 HfTPA)、 Nb_2O_5 、 WO_3 等金属氧化物及液体磷酸) 的机械混合物及以负载金属的酸性催化剂 (保持金属催化剂和酸性催化剂的质量比例在 0.02% 以上, 负载型的催化剂的负载量 0.02~10% 范围内), 都可以使二苯甲烷衍生物 (即取代的或未取代的二苯甲烷) 进行 HDO (加氢、脱氧) 和环化反应。催化剂及其用量、反应温度、反应压力、反应时间以及燃料收率变化总结入下表:

实施例	反应物及用量	催化剂及用量	反应时间 (h)	反应温度 (°C)	氢气压力 (MPa)	产品收率(%)	
						二环己基甲烷	全氢茚
20	邻苄基苯酚 30g	Pd/C 5g	10	200	6	0	100
21	1, 2-二羟基, 4-苄基苯 30g	雷尼镍 7g + WO_3 3g	22	250	5	30	70
22	4-苄基-2,6-二甲氧基苯酚 30g	Ru 3g + FeCl_3 3g	6	150	4	61	39
23	2-苄基-5-甲氧基苯 30g	Rh 2g + AlCl_3 3g	9	120	3	65	35
24	1-甲基-2-(4-甲基苯) 苯 30g	Pt 4g + 磷酸 1.5g	8	180	5	40	60
25	1-苄基-2-甲基苯 30g	PdPt 5g + HZSM-5 3g	2	250	5	35	65
26	二苯甲烷 30g	Ir 0.5g + $\text{Sn}_{0.5}\text{TPA}$ 3g	15	220	4	78	22

27	邻苄基苯甲醚 30g	PtNi 3.6g	8	200	4	0	100
28	1-乙基, 2-苄基, 4-甲氧基苯 30g	IrFe 1.8g + HfTPA 3g	9	150	5	58	42
29	邻苄基, 4-甲氧基 苯酚 30g	RuCu 8g + H β 3g	20	250	4	9	91
30	1-乙基, 4-甲氧基 -2-(2-甲基苯) 苯 30g	CoMo 8g + USY 3g	25	210	6	16	84
31	1-乙基-2-(2-甲基 苯)苯 30g	CoNi 1.8g + SAPO-34 3g	26	190	8	63	37
32	4-苄基-1-乙基-2- 甲基苯 30g	Mo 1.8g + Nb ₂ O ₅ 3g	30	200	8	72	28
33	1, 2-二羟基-3-苄 基-6-甲氧基苯 30g	W 1.8g + CuCl ₂ 3g	35	250	7	89	11
34	2-苄基-4-乙基苯 酚 30g	Zn 1.8g + ZnCl ₂ 3g	40	250	7	92	8

由实施例 19-34 可以看出, 金属位和酸性位的结合可以催化二苯甲烷衍生物(即取代的或未取代的二苯甲烷)发生 HDO 过程, 在氢气压力为 3-8MPa, 温度 120-250℃的条件下可以达到 100%的转化, 生成了以二环己基甲烷饱和碳氢衍生物和全氢化茈及其烷基取代物的混合物。全氢化茈及其烷基取代物的生成是一个特别的地方。单独的金属位都可以催化二苯甲烷衍生物得到纯全氢化茈饱和碳氢衍生物。二苯甲烷衍生物在正常的情况下会生成二环己基甲烷饱和碳氢衍生物, 而这里分子内的环化和 HDO 过程的结合得到了三环化合物, 并且金属位比例越大, 产物中三环化合物比例越大。三环碳氢化合物的生成使得燃料的密度进一步提高。

纯全氢茈的密度在 20℃时可以达到 1.012g.ml⁻¹, 纯二环己基甲烷的密度在 20℃时可以达到 0.8750g.ml⁻¹。对于实施例得到的两者的混合物, 如实施例 19, 依据国标 GB2540-81 “石油产品密度测定法” 对其进行密度测定为 0.9172 g.ml⁻¹; 依据国标 GB2430-81 “喷气燃料冰点测定法” 对其冰点进行测定, 低于 -60℃; 依据国标 GB265-88 “石油产品运动粘度测定法和动力粘度计算法” 对其动力学粘度进行测定为 10.41 mm²/s。由此看出二环己基甲烷加氢脱氧后的混合物是一种很好的燃料或燃料添加剂。

权利要求书

1、一种全氢茚或全氢茚烷基取代物的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

(1) 使酚类化合物或芳烃类化合物或芳酮类化合物或芳醚类化合物与茚基化合物在第一催化剂存在下发生烷基化反应，生成取代的或未取代的二苯甲烷；其中所述第一催化剂为酸性催化剂；

(2) 使所述取代的或未取代的二苯甲烷在第二催化剂的存在下与氢气进行加氢反应或加氢脱氧反应，得到全氢茚或全氢茚烷基取代物；其中所述第二催化剂为金属催化剂和酸催化剂的机械混合物或负载在酸催化剂上的金属催化剂。

2、根据权利要求1所述的全氢茚或全氢茚烷基取代物的制备方法，其特征在于，所述第一催化剂选自 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、HZSM-5、Al-MCM-41、H β 、MMT-K10、SAPO-34、USY、 $\text{H}_3\text{O}_{40}\text{PW}_{12}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、Amberlyst-15、Nafion、 AlCl_3 、 FeCl_3 、 ZnCl_2 、 CuCl_2 、金属改性的 HPW、 Nb_2O_5 、 WO_3 或液体磷酸中的一种或多种，第一催化剂的加入量为茚基化合物重量的 0.5~26%。

3、根据权利要求1所述的全氢茚或全氢茚烷基取代物的制备方法，其特征在于，所述金属催化剂选自 Cu、W、Mo、Ni、Pd、Pt、Ru、Ir、Rh、Zn 或 PtNi、CoNi、CoMo、IrFe、PdPt、RuCu 中的一种或几种；所述酸催化剂选自 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、HZSM-5、Al-MCM-41、H β 、MMT-K10、SAPO-34、USY、 $\text{H}_3\text{O}_{40}\text{PW}_{12}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、Amberlyst-15、Nafion、 AlCl_3 、 FeCl_3 、 ZnCl_2 、 CuCl_2 、金属改性的 HPW、 Nb_2O_5 、 WO_3 或液体磷酸中的一种或多种；所述金属催化剂与所述酸催化剂机械混合时二者的质量比为 0.02%以上，所述金属催化剂负载在所述酸催化剂上时二者的质量比为 0.02~10%。

4、根据权利要求2或3所述的全氢茚或全氢茚烷基取代物的制备方法，其特征在于，所述金属改性的 HPW 为 $\text{Sn}_{0.5}\text{TPA}$ 或 HfTPA 。

5、根据权利要求1所述的全氢茚或全氢茚烷基取代物的制备方法，其特征在于，所述酚类化合物选自苯酚、愈创木酚、3-甲基苯酚、2-甲基苯酚、3-甲氧基苯酚、4-乙基苯酚、儿茶酚、4-乙烯基苯酚、3-甲氧基儿茶酚、4-乙基-2-甲氧基苯酚、2-甲氧基-4-乙烯基苯酚、2,6-二甲氧基苯酚、4-甲基-2,6-二甲氧基-苯酚或 4-烯丙基-2,6-二甲氧基苯酚；所述芳烃类化合物选自苯、甲苯、乙苯、二甲苯、三甲苯、2-烯丙基苯、1-乙基-2-甲基苯、1,2,4,5-四甲基苯、萘、1-甲基萘；所述芳酮类化合物选自苯甲酮、苯乙酮、苯丙酮或 3,4-二甲氧基-1-苯乙酮；所述芳醚类化合物选自苯甲醚、1-乙基-4-甲氧基苯；所述茚基化合物选自茚甲醇、2-甲基茚甲醇、4-甲基茚甲醇或二茚醚。

6、根据权利要求1所述的全氢茚或全氢茚烷基取代物的制备方法，其特征在于，所述

烷基化反应条件如下：反应温度 50～200℃，反应时间为 0.5～24h，酚类化合物或芳烃类化合物或芳酮类化合物或芳醚类化合物与苯基化合物的摩尔比为 2:1～30:1；所述加氢反应条件如下：所述第二催化剂与所述取代的或未取代的二苯甲烷的质量比为 0.01～23%，氢气压力 3～8MPa、反应温度 120～250℃，反应时间 2～40h。

7、根据权利要求 1 所述的全氢茚或全氢茚烷基取代物的制备方法，其特征在于，增加所述第二催化剂中的金属催化剂的比例，以提高全氢茚和/或全氢茚烷基取代物的选择性。

8、一种全氢茚或全氢茚烷基取代物用作液体喷气燃料的用途。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2016/089625

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 13/567 (2006.01) i; C07C 1/20 (2006.01) i; C07C 5/00 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C 13/-; C07C 1/-; C07C 5/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI; EPODOC; CNPAT; CNKI; ISI; REGISTRY; CAPLUS: fluorene, catalyze, perhydrofluorene, catalyst, cyclization, diphenylmethane, 5744-03-06

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 105732291 A (TIANJIN UNIVERSITY), 06 July 2016 (06.07.2016), claims 1-8	1-8
A	ZHANG, Xuesong et al. "From Lignocellulosic Biomass to Renewable Cycloalkanes for Jet Fuels." GREEN CHEMISTRY, vol. 17, 17 August 2015 (17.08.2015), pages 4736-4747	1-7
X	ZHANG, Xuesong et al. "From Lignocellulosic Biomass to Renewable Cycloalkanes for Jet Fuels." GREEN CHEMISTRY, vol. 17, 17 August 2015 (17.08.2015), pages 4736-4747	8
A	ITOH, M. et al. "Rhodium-and Iridium-Catalyzed Dehydrogenative Cyclization through Double C H Bond Cleavages To Produce Fluorene Derivatives." J. ORG. CHEM., vol. 78, 29 January 2013 (29.01.2013), pages 1365-1370	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 01 December 2016 (01.12.2016)	Date of mailing of the international search report 27 December 2016 (27.12.2016)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer CHEN, Ning Telephone No.: (86-10) 82246737

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2016/089625

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	LIU, Taoping et al. "Synthesis of Fluorene and Indenofluorene Compounds: Tandem Palladium-Catalyzed Suzuki Cross-Coupling and Cyclization." ANGEW. CHEM. INT. ED., vol. 49, 31 December 2010 (31.12.2010), pages 2909-2912	1-8
A	KAMALAKAR, G. et al. "Friedel-Crafts Benzylolation of Aromatics with Benzyl Alcohols Catalyzed by Heteropoly Acids Supported on Mesoporous Silica." JOURNAL OF CHEMICAL TECHNOLOGY AND BIOTECHNOLOGY, vol. 81, 31 December 2006 (31.12.2006), pages 981-988	1-8
A	MANTRI, K. et al. "Friedel-Crafts Alkylation of Aromatics with Benzyl Alcohols Catalyzed by Rare Earth Metal Triflates Supported on MCM-41 Mesoporous Silica." JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS A: CHEMICAL, vol. 236, 31 December 2005 (31.12.2005), pages 168-175	1-8
X	BAGRII, E.I. et al. "Acenaphthene and Fluorene Hydrogenation on Industrial Aluminum Oxide Catalysts in a Flow System." PETROLEUM CHEMISTRY, vol. 54, no. 2, 31 December 2014 (31.12.2014), pages 100-104	8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2016/089625

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 105732291 A	06 July 2016	None	

A. 主题的分类 C07C 13/567(2006.01)i; C07C 1/20(2006.01)i; C07C 5/00(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类																	
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C07C13/-; C07C1/-; C07C5/- 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) WPI; EPODOC; CNPAT; CNKI; ISI; REGISTRY; CAPLUS: 蒽, 二苯甲烷, 环化, 催化, perhydrofluorene, catalyst, cyclization, diphenylmethane, 5744-03-06																	
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 105732291 A (天津大学) 2016年 7月 6日 (2016 - 07 - 06) 权利要求1-8</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>ZHANG, Xuesong 等. "From lignocellulosic biomass to renewable cycloalkanes for jet fuels." Green Chemistry, 第17卷, 2015年 8月 17日 (2015 - 08 - 17), 第4736-4747页</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>ZHANG, Xuesong 等. "From lignocellulosic biomass to renewable cycloalkanes for jet fuels." Green Chemistry, 第17卷, 2015年 8月 17日 (2015 - 08 - 17), 第4736-4747页</td> <td>8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>ITOHI, Masaki 等. "Rhodium- and Iridium-Catalyzed Dehydrogenative Cyclization through Double C H Bond Cleavages To Produce Fluorene Derivatives." J. Org. Chem., 第78卷, 2013年 1月 29日 (2013 - 01 - 29), 第1365-1370页</td> <td>1-8</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 105732291 A (天津大学) 2016年 7月 6日 (2016 - 07 - 06) 权利要求1-8	1-8	A	ZHANG, Xuesong 等. "From lignocellulosic biomass to renewable cycloalkanes for jet fuels." Green Chemistry, 第17卷, 2015年 8月 17日 (2015 - 08 - 17), 第4736-4747页	1-7	X	ZHANG, Xuesong 等. "From lignocellulosic biomass to renewable cycloalkanes for jet fuels." Green Chemistry, 第17卷, 2015年 8月 17日 (2015 - 08 - 17), 第4736-4747页	8	A	ITOHI, Masaki 等. "Rhodium- and Iridium-Catalyzed Dehydrogenative Cyclization through Double C H Bond Cleavages To Produce Fluorene Derivatives." J. Org. Chem., 第78卷, 2013年 1月 29日 (2013 - 01 - 29), 第1365-1370页	1-8
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求															
PX	CN 105732291 A (天津大学) 2016年 7月 6日 (2016 - 07 - 06) 权利要求1-8	1-8															
A	ZHANG, Xuesong 等. "From lignocellulosic biomass to renewable cycloalkanes for jet fuels." Green Chemistry, 第17卷, 2015年 8月 17日 (2015 - 08 - 17), 第4736-4747页	1-7															
X	ZHANG, Xuesong 等. "From lignocellulosic biomass to renewable cycloalkanes for jet fuels." Green Chemistry, 第17卷, 2015年 8月 17日 (2015 - 08 - 17), 第4736-4747页	8															
A	ITOHI, Masaki 等. "Rhodium- and Iridium-Catalyzed Dehydrogenative Cyclization through Double C H Bond Cleavages To Produce Fluorene Derivatives." J. Org. Chem., 第78卷, 2013年 1月 29日 (2013 - 01 - 29), 第1365-1370页	1-8															
☒ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																	
* 引用文件的具体类型: "A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 "E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 "L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) "O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 "P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 "T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 "X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 "Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 "&" 同族专利的文件																	
国际检索实际完成的日期 2016年 12月 1日		国际检索报告邮寄日期 2016年 12月 27日															
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		受权官员 陈宁 电话号码 (86-10)82246737															

C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	LIU, Taoping 等. "Synthesis of Fluorene and Indenofluorene Compounds: Tandem Palladium-Catalyzed Suzuki Cross-Coupling and Cyclization." Angew. Chem. Int. Ed., 第49卷, 2010年 12月 31日 (2010 - 12 - 31), 第2909-2912页	1-8
A	KAMALAKAR, Gunda 等. "Friedel-Crafts benzylation of aromatics with benzyl alcohols catalyzed by heteropoly acids supported on mesoporous silica." Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 第81卷, 2006年 12月 31日 (2006 - 12 - 31), 第981-988页	1-8
A	MANTRI, Kshudiram 等. "Friedel-Crafts alkylation of aromatics with benzyl alcohols catalyzed by rare earth metal triflates supported on MCM-41 mesoporous silica." Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 第236卷, 2005年 12月 31日 (2005 - 12 - 31), 第168-175页	1-8
X	BAGRII, E. I. 等. "Acenaphthene and Fluorene Hydrogenation on Industrial Aluminum Oxide Catalysts in a Flow System." Petroleum Chemistry, 第54卷, 第2期, 2014年 12月 31日 (2014 - 12 - 31), 第100-104页	8

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/089625

检索报告引用的专利文件	公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN 105732291 A	2016年 7月 6日	无	