



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 110156552 B

(45)授权公告日 2020.04.17

(21)申请号 201910462357.4

C07C 11/12(2006.01)

(22)申请日 2019.05.30

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

CN 105254464 A, 2016.01.20, 说明书第10-35段、实施例1.

申请公布号 CN 110156552 A

CN 105152833 A, 2015.12.16, 说明书第6-16段.

(43)申请公布日 2019.08.23

(73)专利权人 浙江大学

US 2011152592 A1, 2011.06.23, 说明书第8-23段.

地址 310058 浙江省杭州市西湖区余杭塘路866号

US 3255271 A, 1966.06.07, 实施例2.

(72)发明人 陈新志 毛崇智 钱超 周少东  
阮建成

CN 105330516 A, 2016.02.17, 全文.

审查员 彭英桂

(74)专利代理机构 杭州中成专利事务所有限公司 33212

代理人 金祺

(51) Int. Cl.

C07C 1/213(2006.01)

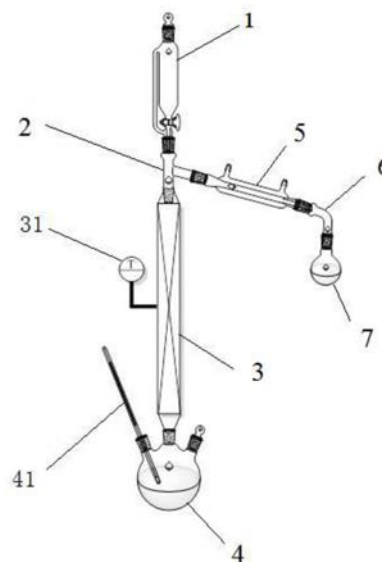
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

固定床反应器合成1,9-癸二烯的方法

(57)摘要

本发明公开了一种固定床反应器合成1,9-癸二烯的方法,依次包括以下步骤:将1,10-癸二醇与高级脂肪酸混合后进行酯化反应;所得的酯化中间产物以滴加的形式进入固定床反应器内进行酯化裂化反应,固定床反应器内设置填料,固定床反应器内的温度为330~370℃,酯化中间产物在固定床反应器内的停留时间为2.5~4h;反应所生成的1,9-癸二烯粗产品以气体的形式从固定床反应器的顶部排出,被冷凝后以液态形式被收集;反应后液态物流入反应容器被收集;1,9-癸二烯粗产品进行减压蒸馏,得到1,9-癸二烯。采用本发明的方法合成1,9-癸二烯,反应选择性达95%,收率可达90%。



1. 固定床反应器合成1,9-癸二烯的方法,其特征是依次包括以下步骤:

1)、将1,10-癸二醇与高级脂肪酸混合后升温至1,10-癸二醇溶解从而形成反应液,再于150℃进行酯化反应,酯化反应蒸出的水被实时排出;待不再出水时结束酯化反应,得酯化中间产物;

1,10-癸二醇与高级脂肪酸的摩尔比为1:3;

高级脂肪酸为软脂酸;

2)、酯化中间产物以滴加的形式进入固定床反应器(3)内进行酯化裂化反应,固定床反应器(3)内设置填料,固定床反应器(3)内的温度为350℃,酯化中间产物在固定床反应器(3)内的停留时间为3~3.71h;填料是粒径为3mm的 $\gamma$ -氧化铝;填料占固定床反应器(3)体积的30%;

反应所生成的1,9-癸二烯粗产品以气体的形式从固定床反应器(3)的顶部排出,被冷凝后以液态形式被收集;

反应后液态物从固定床反应器(3)底部排出后流入反应容器(4)被收集;反应容器(4)内的温度为180~200℃;

3)、将步骤2)收集的液态形式的1,9-癸二烯粗产品进行减压蒸馏,得到1,9-癸二烯。

2. 根据权利要求1所述的固定床反应器合成1,9-癸二烯的方法,其特征是还包括如下的步骤4):

4)、循环反应:

以反应容器(4)中收集的反应后液态物替代步骤1)中的高级脂肪酸与1,10-癸二醇混合形成反应液;从而实现循环反应;

此步骤中1,10-癸二醇的用量为步骤1)中的1,10-癸二醇的0.9~1的摩尔倍。

3. 根据权利要求1或2所述的固定床反应器合成1,9-癸二烯的方法,其特征是:


酯化中间产物以60~80℃的滴加温度进行滴加。

## 固定床反应器合成1,9-癸二烯的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及有机化合物1,9-癸二烯的制备方法。

### 背景技术

[0002] 1,9-癸二烯是重要的精细化工中间体,其结构式如下:;被广泛进行有机合成。

[0003] 目前有关1,9-癸二烯的合成工艺主要有以下几种:

[0004] 一、专利US20140155666报道:以不饱和脂肪酸10-十一烯酸为原料, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 为催化剂,发生脱羧反应,1,9-癸二烯收率仅为59%,并且催化剂价格昂贵,生产条件复杂。

[0005] 二、文献(Synthesis, 2012, 44 (19):3003-3005)报道:以十二烷二酸为原料, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 为催化剂,190℃以上发生脱羧反应,1,9-癸二烯收率仅为55%,与上述方法一样,生产成本低,反应条件复杂。

[0006] 三、专利W02011008258报道:在有机金属催化剂作用下,乙烯与环辛烯反应,1,9-癸二烯收率可达93%。但此方法反应时间长(约需要20小时),反应压力大(压力约为20bar),催化剂复杂。

[0007] 四、专利US5342985报道:在分子筛负载铈氧化物催化剂催化下,以二氯甲烷为溶剂,乙烯与环辛烯反应,1,9-癸二烯收率可达91%。但此方法反应压力较高(压力约为8bar),催化剂复杂。

[0008] 五、专利CN105254464(A)报道:在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 或分子筛的催化下,以1,10-癸二醇、高级脂肪酸为原料,酯化裂化制备1,9-癸二烯,收率达87%。高级脂肪酸与催化剂的摩尔比为1:0.02~0.3(较佳为1:0.05~0.3);催化剂为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 或分子筛(例如为ZSM-5分子筛),高级脂肪酸包括软脂酸、硬脂酸;反应温度为340~360℃。此方法催化剂用量大,且造成固废。

### 发明内容

[0009] 本发明要解决的技术问题是提供一种高效、经济、绿色、适宜工业化生产要求的1,9-癸二烯的制备方法。

[0010] 为了解决上述技术问题,本发明提供一种固定床反应器合成1,9-癸二烯的方法,依次包括以下步骤:

[0011] 1)、将1,10-癸二醇与高级脂肪酸混合后升温至1,10-癸二醇溶解从而形成反应液,再于130℃~200℃进行酯化反应,酯化反应蒸出的水被实时排出;待不再出水时结束酯化反应(酯化反应时间约为3h左右),得酯化中间产物;

[0012] 1,10-癸二醇与高级脂肪酸的摩尔比为:1:2.5~4;

[0013] 2)、酯化中间产物以滴加的形式进入固定床反应器内进行酯化裂化反应,固定床反应器内设置填料,固定床反应器内的温度为330~370℃,酯化中间产物在固定床反应器内的停留时间(反应时间)为2.5~4h;

[0014] 反应所生成的1,9-癸二烯粗产品以气体的形式从固定床反应器的顶部排出,被冷

凝后以液态形式被收集；

[0015] 反应后液态物从固定床反应器底部排出后流入反应容器被收集；

[0016] 注：该液态物主要为高级脂肪酸，还包含正十五烷、9-十烯-1-醇等杂质；

[0017] 3)、将步骤2)收集的液态形式的1,9-癸二烯粗产品进行减压蒸馏，得到1,9-癸二烯。

[0018] 作为本发明的固定床反应器合成1,9-癸二烯的方法的改进：还包括如下的步骤4)：

[0019] 4)、循环反应：

[0020] 以反应容器中收集的反应后液态物替代步骤1)中的高级脂肪酸与1,10-癸二醇混合形成反应液；从而实现循环反应；

[0021] 此步骤中1,10-癸二醇的用量为步骤1)中的1,10-癸二醇的0.9~1的摩尔倍。

[0022] 作为本发明的固定床反应器合成1,9-癸二烯的方法的进一步改进：反应容器内的温度为180~200℃。

[0023] 作为本发明的固定床反应器合成1,9-癸二烯的方法的进一步改进：

[0024] 所述步骤1)中的高级脂肪酸为软脂酸、硬脂酸、油酸、花生酸。

[0025] 作为本发明的固定床反应器合成1,9-癸二烯的方法的进一步改进：固定床反应器内的填料为 $\gamma$ -氧化铝、分子筛、惰性填料。

[0026] 填料的粒径一般优选为2.5~3.5mm。

[0027] 作为本发明的固定床反应器合成1,9-癸二烯的方法的进一步改进：填料占固定床反应器体积的20~40% (优选30%)。

[0028] 作为本发明的固定床反应器合成1,9-癸二烯的方法的进一步改进：酯化中间产物以60~80℃的滴加温度进行滴加。

[0029] 作为本发明的固定床反应器合成1,9-癸二烯的方法的进一步改进：

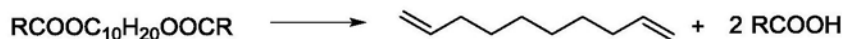
[0030] 步骤1)中，酯化反应温度150~200℃，1,10-癸二醇与高级脂肪酸的摩尔比为：1:3~4；

[0031] 步骤2)中，固定床反应器(3)内的温度为350~370℃，酯化中间产物在固定床反应器(3)内的停留时间为3~4h。

[0032] 本发明的反应式如下：



[0033]



[0034] 本发明在固定床反应器的上端收集粗产品，1,9-癸二烯粗品再经过减压蒸馏得到1,9-癸二烯纯品，产物纯度高，反应选择性高。固定床反应器下端收集的反应后液态物，主要为高级脂肪酸(含量 $\geq 90\%$ )，还包含正十五烷、9-十烯-1-醇等杂质；其可用于替代反应液中的高级脂肪酸，从而实现回收利用。

[0035] 本发明与现有技术相比，具有以下技术优势：

[0036] (1) 工艺步骤简单明确，后处理较方便；

[0037] (2) 采用固定床反应器，气固相催化反应，反混小，流体可同催化剂充分接触，提高了反应选择性；

[0038] (3) 固定床反应器内催化剂损耗率小,可实现多次利用;

[0039] (4) 反应器内部实现热集成,过程能耗小;

[0040] (5) 反应收率和选择性高。采用本发明的方法所得到的1,9-癸二烯反应选择性达95%,收率可达90%。

[0041] (6) 反应器下端增加反应容器收集高级脂肪酸(反应后液态物),高级脂肪酸可回收循环反应;控制反应器温度实现上下两端分开收集1,9-癸二烯粗品和高级脂肪酸,实现了反应器内部热集成,减少了能耗。

[0042] 综上所述,采用本发明的方法合成1,9-癸二烯,原料利用率高,反应收率和选择性好,避免了昂贵催化剂的使用,不但减少了三废排放,降低了生产成本,同时产品纯度高,收率高,能耗小,具有很好的工业应用价值。

## 附图说明

[0043] 下面结合附图对本发明的具体实施方式作进一步详细说明。

[0044] 图1为本发明所用装置的结构示意图。

## 具体实施方式

[0045] 下面结合具体实施例对本发明进行进一步描述,但本发明的保护范围并不仅限于此:

[0046] 实例1、一种反应装置,如图1所示,由滴液装置1、三通管2、固定床反应器3、反应容器4、冷凝器5、牛角管6、收集容器7组成;

[0047] 反应容器4以油浴加热,反应容器4上设有温度计41,该温度计41用于实时显示反应容器4内的温度;控制反应容器4内温度的目的是:保持一定的温度,防止产品1,9-癸二烯被留下来,使产品在固定床反应器3上端尽可能的收集;提升原料利用率。

[0048] 固定床反应器3以电圈并联加热,固定床反应器3上设有热电偶31,此热电偶31用于实时显示固定床反应器3内的温度;控制固定床反应器3内温度的目的是为了实现酯化中间产物的酯化裂化反应。

[0049] 滴液装置1以电加热带缠绕加热,用于控制酯化中间产物的滴加温度。

[0050] 固定床反应器3的顶部通过三通管2后与滴液装置1相连通,固定床反应器3的底部与反应容器4相连通;三通管2的侧出口依次通过冷凝器6、牛角管7后与收集容器8相连。

[0051] 从滴液装置1底部滴出的酯化中间产物流经三通管2后进入固定床反应器3内进行酯化裂化反应;反应所生成的1,9-癸二烯粗产品以气体的形式从固定床反应器3的顶部排出,流经三通管2后进入冷凝器5被冷凝成液体,液态的1,9-癸二烯粗产品最终在收集容器7中被收集。固定床反应器3内的反应后液态物从固定床反应器3底部排出后流入反应容器4被收集;该液态物主要为高级脂肪酸,还包含正十五烷、9-十烯-1-醇等杂质;

[0052] 固定床反应器3内设置填料,固定床反应器3内的温度为330~370℃、反应容器4内的温度为180~200℃。

[0053] 以下案例所用的固定床反应器3参数为:

[0054]  $\varnothing = 3\text{cm}$ ,  $h = 70\text{cm}$ ,  $V = \pi \times r^2 \times h = 495\text{cm}^3$ 。

[0055] 填料空隙率为0.7,  $V_{\text{实}} = 0.7 \times V = 346.5\text{cm}^3$

[0056]  $V_{\text{催}} = 0.3 \times V = 148.5 \text{cm}^3$

[0057] 酯化中间产物的滴速为 $r_{\text{速}}$ ；反应时间  $t = \frac{V_{\text{催}}}{r_{\text{速}}}$ 。

[0058] 实施例1、一种固定床反应器合成1,9-癸二烯的方法,依次进行以下步骤:

[0059] 1)、将34.8g (0.2mol) 1,10-癸二醇与153.8g (0.6mol, 3eq) 软脂酸混合置于250mL 反应瓶中作为反应液,升温至150℃进行酯化反应,酯化反应蒸出的水被实时排出反应瓶;

[0060] 酯化反应3h后,不再有水排出;因此结束酯化反应,得酯化中间产物;

[0061] 2)、将酯化中间产物装入滴液装置1内,酯化中间产物保持70℃的滴加温度,40ml/h的滴速流经三通管2后进入固定床反应器3内进行酯化裂化反应;固定床反应器3填料为 $\gamma$ -氧化铝(粒径约为3mm);

[0062] 固定床反应器3内的温度为350℃,反应容器4内的温度为180℃;反应时间约为3.71小时;

[0063] 反应所生成的1,9-癸二烯粗产品以气体的形式从固定床反应器3的顶部排出,最终以液态形式于收集容器7中被收集;

[0064] 固定床反应器3内的反应后液态物流入反应容器4,该液态物主要为软脂酸(还包含杂质);

[0065] 3)、将步骤2)收集容器7中收集的液态形式的1,9-癸二烯粗产品进行减压蒸馏,收集68±0.5℃ (20Torr) 馏分,得到1,9-癸二烯产品24.9g (纯度为99.0%),收率为90.2%。

[0066] 4)、循环反应:

[0067] 将步骤2)反应容器4的收集软脂酸与34.8g (0.2mol) 的1,10-癸二醇混合代替步骤(1)的反应液,按照上述步骤1)~3)进行循环反应,得到1,9-癸二烯产品24.3g (纯度为98.8%),收率为88.0%。

[0068] 按照上述步骤4)所述的循环反应,循环不同的次数后,所得结果对比如下表1所述。

[0069] 表1

[0070]

循环次数	收率	纯度
0次	90.2%	99.0%
第一次	88.0%	98.8%
第二次	85.6%	98.5%
第六次	30.3%	92.0%
第七次	17.5%	90.0%

[0071] 实施例2、一种固定床反应器合成1,9-癸二烯的方法,依次进行以下步骤:

[0072] 1)、同实施例1步骤1);

[0073] 2)、固定床反应器3内的温度由为350℃改为330℃,反应容器4内的温度由180℃改为200℃;其余等同于同实施例1步骤2);

[0074] 3)、同实施例1步骤3);得到1,9-癸二烯产品22.6g (纯度为98.9%),收率为81.8%;

[0075] 4)、同实施例1步骤4);得到1,9-癸二烯产品22.4g (纯度为98.8%),收率为

81.2%。

[0076] 实施例3、一种固定床反应器合成1,9-癸二烯的方法,依次进行以下步骤:

[0077] 1)、同实施例1步骤1);

[0078] 2)、固定床反应器3内的温度由为350℃改为370℃,反应容器4内的温度仍然为180℃;其余等同于同实施例1步骤2);

[0079] 3)、同实施例1步骤3);得到1,9-癸二烯产品25.4g(纯度为99.1%),收率为92.0%;

[0080] 4)、循环反应:

[0081] 将步骤2)反应容器4收集的软脂酸与31.3g(0.18mol)的1,10-癸二醇混合代替步骤(1)的反应液,按照上述步骤1)~3)进行循环反应,得到1,9-癸二烯产品20.0g(纯度为98.8%),收率为80.6%。

[0082] 实施例4、将实施例1步骤1)中的软脂酸分别改成硬脂酸、油酸、花生酸,摩尔量保持不变;其余等同于实施例1的步骤1)~步骤3);所得结果与实施例1的对比如下表2所述。

[0083] 表2

		收率	纯度	
[0084]	实施例 1	软脂酸	90.2%	99.0%
	实施例 4	硬脂酸	88.5%	99.2%
		油酸	69.9%	98.0%
		花生酸	63.3%	98.2%

[0085] 实施例5、改变实施例1步骤2)中酯化中间产物的滴速,从而相应改变反应时间为3小时;其余等同于实施例1的步骤1)~步骤3);收率为89.8%,纯度99.0%。

[0086] 对比例1、取消实施例1步骤1)中的酯化步骤,即将34.8g(0.2mol)1,10-癸二醇与153.8g(0.6mol,3eq)软脂酸混合后直接装入滴液装置1内,调节滴速,从而使得反应时间等同于实施例1;其余等同于实施例1的步骤1)~3);

[0087] 所得结果为:1,9-癸二烯收率为40.3%,纯度为96.9%。

[0088] 对比例2、

[0089] 将实施例1步骤2)的填料由 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 分别改成分子筛、惰性拉西环填料,固定床反应器3空隙率不变(仍然为0.7),其余等同于实施例1的步骤1)~3);所得结果与实施例1的对比如下表3所述。

[0090] 表3

		填料	收率	纯度
[0091]	实施例 1	$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	90.2%	99.0%
	对比例 2	分子筛	85.5%	98.3%
		惰性拉西环填料	68.9%	98.0%

[0092] 对比例3、将实施例1步骤1)酯化反应的温度由150℃改成如下表4所述,至不再有

水排出时,结束酯化反应;其余等同于实施例1的步骤1)~步骤3);所得结果如表4所述。

[0093] 表4

	酯化反应温度(°C)	收率	纯度
实施例 1	150°C	90.2%	99.0%
[0094] 对比例 3	100°C	40.4%	97.5%
	130°C	69.5%	98.1%
	200°C	87.9%	98.2%
	250°C	82.3%	96.6%

[0095] 最后,还需要注意的是,以上列举的仅是本发明的若干个具体实施例。显然,本发明不限于以上实施例,还可以有许多变形。本领域的普通技术人员能从本发明公开的内容直接导出或联想到的所有变形,均应认为是本发明的保护范围。

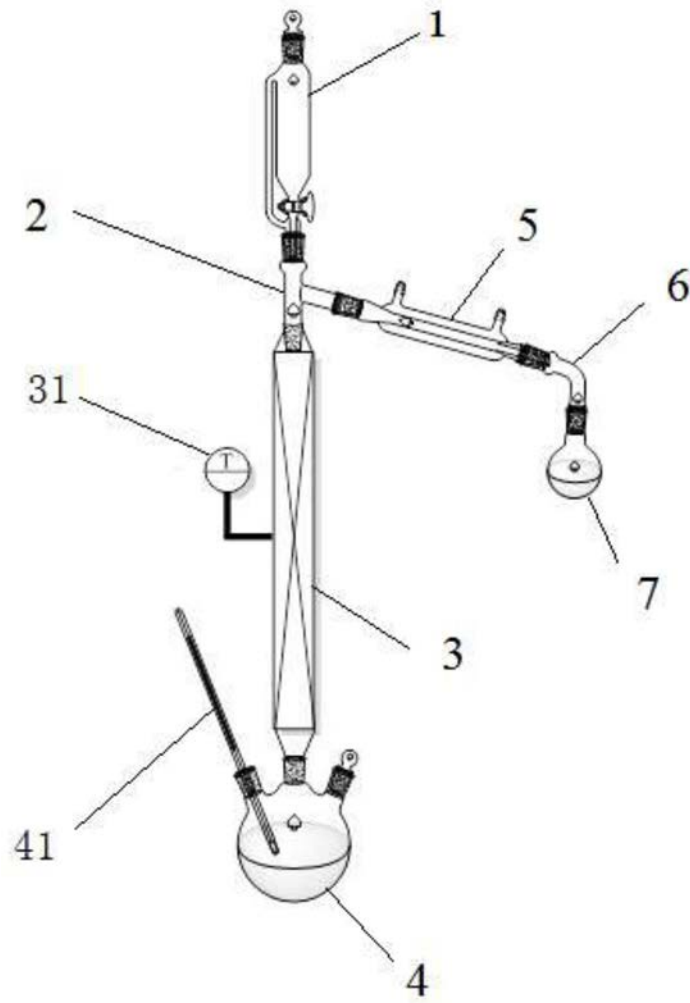


图1