



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110950738 A

(43)申请公布日 2020.04.03

(21)申请号 201910757785.X

(22)申请日 2019.08.16

(71)申请人 广东新华粤石化集团股份公司  
地址 525000 广东省茂名市油城四路18号

(72)发明人 李燕平 徐飞飞 左洪亮 刘阳  
张晓超 李红仙

(74)专利代理机构 上海微策知识产权代理事务  
所(普通合伙) 31333

代理人 谭慧

(51)Int.Cl.

C07C 35/37(2006.01)

C07C 29/17(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种三环癸烷二醇的制备方法及其制品

(57)摘要

本发明提供一种三环癸烷二醇的制备方法,所述制备方法的步骤如下:步骤a:式(1)物质双环戊二烯在树脂催化剂的作用下,经水合反应得到式(II)物质羟基二氢双环戊二烯;步骤b:在催化剂的作用下,式(II)物质加氢得到下述式(III)物质三环癸烷二醇。本发明提供的新型三环癸烷二醇的合成方法,以化工行业中廉价易得的双环戊二烯为原料,催化剂没有使用常用的铑催化剂,反应具有成本优势,具备良好的工业前景。

1. 一种三环癸烷二醇的制备方法,其特征在于,所述制备方法的步骤如下:

步骤a:式(1)物质双环戊二烯在树脂催化剂的作用下,经水合反应得到式(II)物质羟基二氢双环戊二烯;

步骤b:在催化剂的作用下,式(II)物质加氢得到下述式(III)物质三环癸烷二醇;

..。

2. 权利要求1所述的一种三环癸烷二醇的制备方法,其特征在于,所述树脂催化剂为阳离子交换树脂。

3. 权利要求2所述的一种三环癸烷二醇的制备方法,其特征在于,所述阳离子交换树脂选自732阳离子交换树脂、DH阳离子交换树脂、061阳离子交换树脂、D072阳离子交换树脂、734阳离子交换树脂、D001阳离子交换树脂、JK008阳离子交换树脂中的一种或多种。

4. 权利要求3所述的一种三环癸烷二醇的制备方法,其特征在于,所述阳离子交换树脂为732阳离子交换树脂或061阳离子交换树脂。

5. 权利要求1所述的一种三环癸烷二醇的制备方法,其特征在于,所述步骤a的具体步骤如下:

(1) 将树脂催化剂分散到蒸馏水中,然后将双环戊二烯滴加到含有树脂催化剂的蒸馏水中;

(2) 滴加完毕后继续保温反应1~6小时,反应完毕后过滤催化剂,静置分液,上层有机相经过蒸馏得到羟基二氢双环戊二烯。

6. 权利要求5所述的一种三环癸烷二醇的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中,滴加时,双环戊二烯的温度在50~120℃之间;滴加时间在1~5小时之间。

7. 权利要求1-5任一项所述的一种三环癸烷二醇的制备方法,其特征在于,所述步骤b的具体步骤如下:

(a) 依次将式(II)物质羟基二氢双环戊二烯、催化剂、有机溶剂加入至高压反应釜中,密闭;

(b) 用氮气和合成气吹扫,并充合成气至压力为2~6MPa,反应温度为100~180℃,反应压力为3~10MPa,反应时间为1~5小时,反应完毕后减压蒸馏得到三环癸烷二醇。

8. 权利要求7所述的一种三环癸烷二醇的制备方法,其特征在于,所述步骤(a)中,催化剂含有钴化合物、钕化合物和锰粉。

9. 一种三环癸烷二醇,其由上述权利要求1-8任一项所述的一种三环癸烷二醇的制备方法制备得到。

10. 权利要求9所述的一种三环癸烷二醇,其应用于聚酯高性能材料领域。

## 一种三环癸烷二醇的制备方法及其制品

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种三环癸烷二醇的制备方法,更加涉及一种由双环戊二烯制备新型三环癸烷二醇的方法。

### 背景技术

[0002] 双环戊二烯(DCPD)经氢甲酰化反应可以合成高附加值的精细化学品三环癸烷不饱和单醛或者三环癸烷二甲醛,产品经加氢后制得三环癸烷二甲醇,是一种重要的化工原料。由三环癸烷二甲醇发展的不含苯和甲醛的不饱和非晶态聚酯树脂复合材料具有抗泛黄、低粘度等特征,在水基分散剂、涂料组合物、润滑油等方面得到了广泛的应用。三环癸烷二甲醇可用作合成极好强度的无溶剂漆、抗热抗腐蚀的聚酯和环氧树脂硬化剂的中间体,比如三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯,其特性为高反应性、高抗电气性、耐热性与耐化性佳、坚韧性及高硬度、低收缩性,应用于CD/DVD光盘用、UV产品、金属基材用UV涂饰。

[0003] 美国专利US7015362报道了氢甲酰化分两个步骤进行,第一步反应在非均相反应体系中进行,使用含有水溶性有机磷做配体,金属铑为催化剂,得到三环癸烷单甲醛,然后在第二氢甲酰化步骤中,反应在均相体系中进行,催化剂为辛酸铑,配体为三苯基膦,两步蒸馏得到的二醛收率在90%以上,醛再经过加氢后得到三环癸烷二甲醇。巴斯夫专利CN1890203A报道了以不添加膦配体的铑盐为催化剂,甲苯作为反应溶剂,氢甲酰化在两级反应区中进行,压力为20~35MPa,第一个反应区温度为80~120℃,第二个反应区温度为120~150℃,三环癸烷二甲醛选择性为93%,随后进行加氢反应。中国专利(CN201310380400.5和CN201410710821.4)分别报道了四氧化三钴负载的纳米金催化剂和二氧化硅负载的钴铑铜三金属催化剂,这两种固相催化剂可以用于双环戊二烯的氢甲酰化反应,然后加氢制备得到三环癸烷二甲醇。

[0004] 三环癸烷二甲醇主要通过铑催化剂首先制得三环癸烷二甲醛,然后经过醛加氢工艺得到产品。但高碳链烯烃采用铑催化氢甲酰化反应存在产品沸点高,铑催化剂与产品分离困难,分离过程容易产生铑流失和失活问题,导致催化剂难以循环使用,催化剂成本价格昂贵,从而限制了其工业化使用。

[0005] 本发明提供了一种不使用铑催化剂制备新型三环癸烷二醇的方法,该方法操作简单,催化剂价格低廉,易于工业化实现。

### 发明内容

[0006] 本发明第一方面提供一种三环癸烷二醇的制备方法,所述制备方法的步骤如下:

[0007] 步骤a:式(1)物质双环戊二烯在树脂催化剂的作用下,经水合反应得到式(II)物质羟基二氢双环戊二烯;

[0008] 步骤b:在催化剂的作用下,式(II)物质加氢得到下述式(III)物质三环癸烷二醇;

[0009] 。。。

[0010] 作为本发明的一种实施方式,所述树脂催化剂为阳离子交换树脂。

[0011] 作为本发明的一种实施方式,所述阳离子交换树脂选自732阳离子交换树脂、DH阳离子交换树脂、061阳离子交换树脂、D072阳离子交换树脂、734阳离子交换树脂、D001阳离子交换树脂、JK008阳离子交换树脂中的一种或多种。

[0012] 作为本发明的一种实施方式,所述阳离子交换树脂为732阳离子交换树脂或061阳离子交换树脂。

[0013] 作为本发明的一种实施方式,所述步骤a的具体步骤如下:

[0014] (1) 将树脂催化剂分散到蒸馏水中,然后将双环戊二烯滴加到含有树脂催化剂的蒸馏水中;

[0015] (2) 滴加完毕后继续保温反应1~6小时,反应完毕后过滤催化剂,静置分液,上层有机相经过蒸馏得到羟基二氢双环戊二烯。

[0016] 作为本发明的一种实施方式,所述步骤(1)中,滴加时,双环戊二烯的温度在50~120℃之间;滴加时间在1~5小时之间。

[0017] 作为本发明的一种实施方式,所述步骤b的具体步骤如下:

[0018] (a) 依次将式(II)物质羟基二氢双环戊二烯、催化剂、有机溶剂加入至高压反应釜中,密闭;

[0019] (b) 用氮气和合成气吹扫,并充合成气至压力为2~6MPa,反应温度为100~180℃,反应压力为3~10MPa,反应时间为1~5小时,反应完毕后减压蒸馏得到三环癸烷二醇。

[0020] 作为本发明的一种实施方式,所述步骤(a)中,催化剂含有钴化合物、钕化合物和锰粉。

[0021] 本发明的第二方面提供一种三环癸烷二醇,其由上述一种三环癸烷二醇的制备方法制备得到。

[0022] 本发明提供第三方面提供所述的一种三环癸烷二醇,其应用于聚酯高性能材料领域。

[0023] 有益效果:

[0024] 1. 本发明的合成方法中,以钴钕锰的组合型催化剂催化羟基二氢双环戊二烯氢甲酰化和加氢制备目标产物,实现了氢甲酰化和加氢反应的耦合,可一步完成,通过一锅法即可实现,简化了工艺流程。

[0025] 2. 本发明提供的新型三环癸烷二醇的合成方法,以化工行业中廉价易得的双环戊二烯为原料,催化剂没有使用常用的铑催化剂,反应具有成本优势,具备良好的工业前景。

## 具体实施方式

[0026] 结合以下本发明的优选实施方法的详述以及包括的实施例可进一步地理解本发明的内容。除非另有说明,本文中使用的所有技术及科学术语均具有与本申请所属领域普通技术人员的通常理解相同的含义。如果现有技术中披露的具体术语的定义与本申请中提供的任何定义不一致,则以本申请中提供的术语定义为准。

[0027] 在本文中使用的,除非上下文中明确地另有指示,否则没有限定单复数形式的特征也意在包括复数形式的特征。还应理解的是,如本文所用术语“由...制备”与“包含”同义,“包括”、“包括有”、“具有”、“包含”和/或“包含有”,当在本说明书中使用时表示所陈述的组合物、步骤、方法、制品或装置,但不排除存在或添加一个或多个其它组合物、步骤、方法、制

品或装置。此外,当描述本申请的实施方式时,使用“优选的”、“优选地”、“更优选的”等是指,在某些情况下可提供某些有益效果的本发明实施方案。然而,在相同的情况下或其他情况下,其他实施方案也可能是优选的。除此之外,对一个或多个优选实施方案的表述并不暗示其他实施方案不可用,也并非旨在将其他实施方案排除在本发明的范围之外。

[0028] 本发明第一方面提供一种三环癸烷二醇的制备方法,所述制备方法的步骤如下:

[0029] 步骤a:式(1)物质双环戊二烯在树脂催化剂的作用下,经水合反应得到式(II)物质羟基二氢双环戊二烯;

[0030] 步骤b:在催化剂的作用下,式(II)物质加氢得到下述式(III)物质三环癸烷二醇;

[0031] 。。

[0032] 其中,树脂催化剂为阳离子交换树脂,所述阳离子交换树脂选自732阳离子交换树脂、DH阳离子交换树脂、061阳离子交换树脂、D072阳离子交换树脂、734阳离子交换树脂、D001阳离子交换树脂、JK008阳离子交换树脂中的一种或多种。

[0033] 作为本发明的一种实施方式,所述阳离子交换树脂为732阳离子交换树脂或061阳离子交换树脂。

[0034] 作为本发明的一种优选方式,所述阳离子交换树脂为732阳离子交换树脂。

[0035] 所述步骤a的具体步骤如下:

[0036] (1)将树脂催化剂分散到蒸馏水中,然后将双环戊二烯滴加到含有树脂催化剂的蒸馏水中;

[0037] (2)滴加完毕后继续保温反应1~6小时,反应完毕后过滤催化剂,静置分液,上层有机相经过蒸馏得到羟基二氢双环戊二烯。

[0038] 其中,树脂催化剂用量为双环戊二烯质量的1%~10%;更加优选为2%~6%。

[0039] 所述蒸馏水用量为双环戊二烯质量的0.5~1.5倍;更加优选为0.8~1.2倍。

[0040] 滴加温度在50~120℃之间,滴加时间在1~5小时,滴加完毕后继续保温反应1~6小时,反应完毕后过滤催化剂,静置分液,上层有机相经过蒸馏得到羟基二氢双环戊二烯;收率在90%以上。

[0041] 所述步骤b的具体步骤如下:

[0042] (a)依次将式(II)物质羟基二氢双环戊二烯、催化剂、有机溶剂加入至高压反应釜中,密闭;

[0043] (b)用氮气和合成气吹扫,并充合成气至压力为2~6MPa,反应温度为100~180℃,反应压力为3~10MPa,反应时间为1~5小时,反应完毕后减压蒸馏得到三环癸烷二醇。

[0044] 所述步骤b更加具体的步骤如下:

[0045] (a)依次将式(II)物质羟基二氢双环戊二烯、催化剂、有机溶剂加入至高压反应釜中,密闭;

[0046] (b)用氮气吹扫三次、合成气吹扫两次,充合成气至压力为2~6MPa,反应温度为100~180℃,反应压力为3~10MPa,反应时间为1~5小时,反应完毕后减压蒸馏得到三环癸烷二醇,收率在80%以上。

[0047] 其中,步骤(a)中,催化剂含有钴化合物、钕化合物和锰粉;且钴化合物与锰粉、钕化合物质量比为10:5:1~100:100:1;且催化剂用量为羟基二氢双环戊二烯质量的0.1%~1%。

[0048] 作为本发明的一种实施方式,所述钴化合物为氯化钴、硫酸钴、醋酸钴、乙酰丙酮钴中的一种;所述钨化合物为三氯化钨、醋酸钨、碘化钨、乙酰丙酮钨中的一种。

[0049] 作为本发明的一种实施方式,所述有机溶剂为四氢呋喃、甲苯、二甲苯、正己烷、环己烷、正庚烷、异辛烷中的一种;更加优选为四氢呋喃或甲苯。

[0050] 本发明中,所述合成气为一氧化碳和氢气的混合气体,且所述一氧化碳和氢气的比例为1:1~1:5。

[0051] 本发明的第二方面提供一种三环癸烷二醇,其由上述一种三环癸烷二醇的制备方法制备得到。

[0052] 本发明的第三方面提供的所述一种三环癸烷二醇,其应用于聚酯高性能材料领域。

[0053] 下面结合具体实施例对本发明进行详细说明。

[0054] 实施例1:

[0055] 1g国产732树脂加入至装有100mL去离子水的500mL四口烧瓶中,加热至80℃,随后开始滴加100g双环戊二烯,控制温度在100℃左右,滴加时间约1.5小时,滴加完毕后,保温100℃左右反应2小时。随后降至室温,过滤树脂催化剂,树脂催化剂可重复再生使用,反应液分相,上层有机相经过减压蒸馏得到产物约107.3g,收率约95%。

[0056] 依次将20g羟基双环戊二烯,甲苯100mL加入至250mL高压反应釜中,随后加入催化剂乙酰丙酮钴100mg,乙酰丙酮钨10mg,锰粉80mg,密闭,氮气置换三次,然后用合成气(氢气:一氧化碳=2:1)置换两次,合成气补气至3MPa,升温至130℃,保持反应压力在3~5MPa,反应时间在2小时左右,反应完毕后出釜液过滤,滤液蒸除甲苯,减压蒸馏得到三环癸烷二醇19.4g,收率80%左右。

[0057] 实施例2:

[0058] 将0.2g全氟磺酸树脂加入至装有60mL去离子水的500mL四口烧瓶中,加热至80℃,随后开始滴加100g双环戊二烯,控制温度在80℃左右,滴加时间约1.5小时,滴加完毕后,保温80℃左右反应2小时。随后降至室温,过滤树脂催化剂,树脂催化剂可重复再生使用,反应液分相,上层有机相经过减压蒸馏得到产物约110.2g,收率约97%。

[0059] 依次将20g羟基双环戊二烯,甲苯100mL加入至250mL高压反应釜中,随后加入催化剂乙酰丙酮钴100mg,乙酰丙酮钨30mg,锰粉100mg,密闭,氮气置换三次,然后用合成气(氢气:一氧化碳=2.5:1)置换两次,合成气补气至3MPa,升温至150℃,保持反应压力在5~6MPa,反应时间在2小时左右,反应完毕后出釜液过滤,滤液蒸除甲苯,减压蒸馏得到三环癸烷二醇20.4g,收率84%左右。

[0060] 实施例3:

[0061] 0.8g国产732树脂加入至装有200mL去离子水的500mL四口烧瓶中,加热至80℃,随后开始滴加100g双环戊二烯,控制温度在100℃左右,滴加时间约1.5小时,滴加完毕后,保温100℃左右反应2小时。随后降至室温,过滤树脂催化剂,树脂催化剂可重复再生使用,反应液分相,上层有机相经过减压蒸馏得到产物约107.3g,收率约75%。

[0062] 依次将20g羟基双环戊二烯,甲苯100mL加入至250mL高压反应釜中,随后加入催化剂乙酰丙酮钴100mg,乙酰丙酮钨10mg,锰粉80mg,密闭,氮气置换三次,然后用合成气(氢气:一氧化碳=2:1)置换两次,合成气补气至3MPa,升温至130℃,保持反应压力在3~5MPa,

反应时间在2小时左右,反应完毕后出釜液过滤,滤液蒸除甲苯,减压蒸馏得到三环癸烷二醇19.4g,收率61%左右。

[0063] 实施例4:

[0064] 1g国产732树脂加入至装有100mL去离子水的500mL四口烧瓶中,加热至80℃,随后开始滴加100g双环戊二烯,控制温度在100℃左右,滴加时间约1.5小时,滴加完毕后,保温100℃左右反应2小时。随后降至室温,过滤树脂催化剂,树脂催化剂可重复再生使用,反应液分相,上层有机相经过减压蒸馏得到产物约107.3g,收率约95%。

[0065] 依次将20g羟基双环戊二烯,甲苯100mL加入至250mL高压反应釜中,随后加入催化剂乙酰丙酮钴100mg,乙酰丙酮钨10mg,锰粉10mg,密闭,氮气置换三次,然后用合成气(氢气:一氧化碳=2:1)置换两次,合成气补气至3MPa,升温至130℃,保持反应压力在3~5MPa,反应时间在2小时左右,反应完毕后出釜液过滤,滤液蒸除甲苯,减压蒸馏得到三环癸烷二醇19.4g,收率60%左右。

[0066] 实施例5:

[0067] 将0.01g全氟磺酸树脂加入至装有60mL去离子水的500mL四口烧瓶中,加热至80℃,随后开始滴加100g双环戊二烯,控制温度在80℃左右,滴加时间约1.5小时,滴加完毕后,保温80℃左右反应2小时。随后降至室温,过滤树脂催化剂,树脂催化剂可重复再生使用,反应液分相,上层有机相经过减压蒸馏得到产物约110.2g,收率约85%。

[0068] 依次将20g羟基双环戊二烯,甲苯100mL加入至250mL高压反应釜中,随后加入催化剂乙酰丙酮钴100mg,乙酰丙酮钨30mg,锰粉100mg,密闭,氮气置换三次,然后用合成气(氢气:一氧化碳=2.5:1)置换两次,合成气补气至3MPa,升温至150℃,保持反应压力在5~6MPa,反应时间在2小时左右,反应完毕后出釜液过滤,滤液蒸除甲苯,减压蒸馏得到三环癸烷二醇20.4g,收率63%左右。

[0069] 实施例5:

[0070] 将0.2g全氟磺酸树脂加入至装有60mL去离子水的500mL四口烧瓶中,加热至80℃,随后开始滴加100g双环戊二烯,控制温度在80℃左右,滴加时间约1.5小时,滴加完毕后,保温80℃左右反应2小时。随后降至室温,过滤树脂催化剂,树脂催化剂可重复再生使用,反应液分相,上层有机相经过减压蒸馏得到产物约110.2g,收率约97%。

[0071] 依次将20g羟基双环戊二烯,甲苯100mL加入至250mL高压反应釜中,随后加入催化剂乙酰丙酮钴100mg,乙酰丙酮钨30mg,锰粉10mg,密闭,氮气置换三次,然后用合成气(氢气:一氧化碳=2.5:1)置换两次,合成气补气至3MPa,升温至150℃,保持反应压力在5~6MPa,反应时间在2小时左右,反应完毕后出釜液过滤,滤液蒸除甲苯,减压蒸馏得到三环癸烷二醇20.4g,收率52%左右。

[0072] 最后指出,以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。