

以双环戊二烯为原料合成降冰片烯技术的研究进展

谢梦洁¹, 杨金漆², 韩刚¹, 张霖¹, 王福善¹, 杨索和², 王陇豫², 靳海波^{2*}

(1. 中国石油兰州石化公司, 甘肃 兰州 730060; 2. 北京石油化工学院新材料与化工学院, 燃料清洁化及高效催化减排技术北京市重点实验室, 北京 102617)

摘要:详细总结了双环戊二烯分解方法及分解反应动力学, 分析分解机理与速率控制步骤; 同时, 对比液相工艺与气相工艺, 给出搅拌反应釜、管式反应器及微通道反应器3种反应器应用效果, 同时给出合成降冰片烯反应动力学特性, 为工艺优化与反应器设计提供依据。

关键词:降冰片烯; 气相工艺; 液相工艺; 动力学模型; 工艺优化; Diels-Alder反应

中图分类号: TQ231.2

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)08-0023-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.08.005

Research progress on synthesis technology of norbornene from dicyclopentadiene

XIE Meng-jie¹, YANG Jin-q², HAN Gang¹, ZHANG Lin¹, WANG Fu-shan¹, YANG Suo-he²,
WANG Long-yu², JIN Hai-bo^{2*}

(1. PetroChina Lanzhou Petrochemical Company, Lanzhou 730060, China; 2. Beijing Key Laboratory of Fuels Cleaning and Advanced Catalytic Emission Reduction Technology, College of New Materials and Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China)

Abstract: The decomposition method and reaction kinetics of dicyclopentadiene are presented. Combined with the kinetic model, the decomposition mechanism and rate control steps are revealed, providing a method for optimizing raw material pretreatment; An in-depth analysis of the synthesis reaction process of norbornene is conducted, the liquid-phase process and the gas-phase process are compared, and the application effects of three reactors: stirred tank reactor, tubular reactor, and microchannel reactor are summarized. At the same time, the kinetic characteristics of the synthesis reaction of norbornene are provided to serve a basis for process optimization and reactor design.

Key words: norbornene; gas-phase process; liquid-phase process; kinetic model; process optimization; Diels-Alder reaction

降冰片烯(norbornene, NB)是合成环烯烃共聚物(COC)及环烯烃聚合物(COP)的关键单体^[1]。NB合成先是双环戊二烯(DCPD)在高温热解条件下分解,生成环戊二烯(CPD);随后,CPD与乙烯发生Diels-Alder反应形成稳定的环状结构,最终制得NB。NB单体具有独特的环状结构与双键特性,能够与乙烯、丙烯等 α -烯烃在Ziegler-Natta催化体系下进行高效的共聚或开环易位聚合,生成高价值的COC和COP。该材料具备高耐热性、透光性、化学稳定性、介电性能和优异的机械性能,被广泛应用于光学元件、医疗包装及电子封装等高端领域^[2]。

我国在COC/COP产业链上游具有显著的原料供应优势,关键在于DCPD资源丰富且供应充足。DCPD是合成降冰片烯(COC/COP核心单体)的关

键原料,2023年国内乙烯产量已突破3200万t/a,经测算对应DCPD潜在供应量约80万t/a,可充分保障COC/COP上游原料需求。此外,COC/COP产业链价值主要集中在中下游环节,加工深度的增加显著提升产品价格。当前DCPD市场趋于饱和,而由其衍生的降冰片烯具有更高的附加值。在此背景下,伴随我国乙烯工业的持续高速发展,COC/COP行业通过延伸DCPD深加工产业链以提升产品附加值,具有重要战略意义。

1 降冰片烯合成反应机理

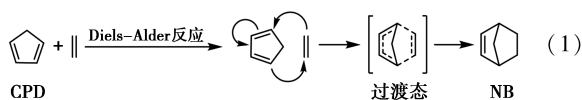
NB以乙烯与CPD为原料,通过Diels-Alder反应制备而成。在常温下CPD通常以DCPD的形式存在,需要在140℃以上加热使其分解为CPD^[3]。

收稿日期:2025-10-17;修回日期:2026-05-29

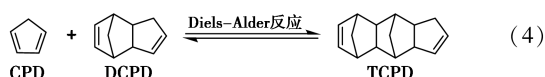
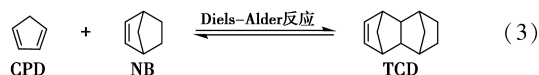
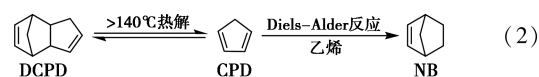
基金项目:国家自然科学基金项目(22378026);甘肃省科技计划项目(25RCKA040)

作者简介:谢梦洁(1990-),女,博士,工程师,研究方向为精细化工,xiemengjie@petrochina.com.cn;靳海波(1969-),男,博士,教授,研究方向为多相催化反应工程、环境与绿色催化材料技术、高附加值化学品催化合成工艺,通讯联系人,jinhaibo@bupt.edu.cn。

反应方程式如式(1)所示:



针对乙烯反应活性不足的问题,提高体系压力和升高温度均能加速反应动力学^[2],但在高温高压条件下合成 NB 的过程中,常伴随若干副反应。CPD 可与主反应生成的 NB 进一步发生 Diels-Alder 反应,生成四环十二碳烯(TCD),反应过程如式(2)和式(3)所示。同时,CPD 亦可与未反应的 DCPD 发生 Diels-Alder 反应,形成环戊二烯三聚体(TCPD),反应方程式如式(4)所示:



2 双环戊二烯热分解研究进展

2.1 双环戊二烯热分解方法

目前,双环戊二烯热分解过程的研究大多采用工业级(DCPD>78%)双环戊二烯生产高纯度双环戊二烯的方法,根据操作温度的高低,分为低温液相分解、中温液相分解以及高温气相分解 3 种^[4]。

2.1.1 低温液相分解

低温液相分解 DCPD 多采用间歇式操作,操作温度一般在 200℃ 以下,但部分双环转变为多元聚合物,产品收率有所降低。慎炼等^[5]以无机载体负载酸性物质为催化剂,在 100~200℃ 下,粗双环戊二烯在液相中催化分解得到高纯度 99.5% 环戊二烯,收率小于 80%。黄月金^[6]在精馏塔里进行 DCPD 的分解,控制塔釜温度为 170~220℃,在塔顶收集得到粗环戊二烯。

2.1.2 中温液相分解

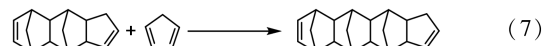
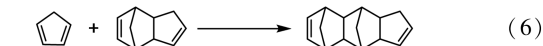
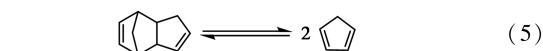
中温液相分解 DCPD 采用连续操作,操作温度一般在 200~300℃ 之间。该法的优点是操作简单、设备投资少、工艺路线短、分解效率较高;缺点是原料中的重组分受高温反应影响,有可能产生较多的聚合物,会发生堵塞反应器的现象。宋美静^[7]采用 DCPD 分解精馏制 CPD,转化率与收率均随温度和停留时间的增大而提高。葛昌平等^[8]研究发现,随着热解温度升高,DCPD 及其他双环结构组分热解量增大,热解趋势逐渐放缓。

2.1.3 高温气相分解

高温气相分解 DCPD 采用连续操作,操作温度一般在 300℃ 以上。原料在反应器内停留时间较短,分解速度快,产品收率高。缺点是操作复杂、设备投资大,高温下有结焦的可能,难以长时间连续运行。张怀敏等^[9]通过两段气相分解的方式制得 CPD,CPD 的收率可达到 98.8%。李兴存^[10]采用两段分解反应器串联 DCPD,CPD 收率可达 98.3%,且反应器没有出现结焦现象。

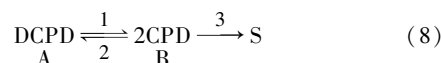
2.2 DCPD 热分解动力学

DCPD 热分解反应式如式(5)~(7)所示。



依据分解条件差异,DCPD 不仅可在气相条件下发生分解,亦可在液相条件下进行分解。白庚辛^[11]在液相条件下总结 DCPD 分解过程的反应动力学规律,正反应速度常数为 $k_1 = 6.0 \times 10^{12} \exp^{-3.40 \times 10^4/RT}$,逆反应速度常数为 $k_2 = 1.2 \times 10^6 \exp^{-1.64 \times 10^4/RT}$ 。

窦晓冬等^[12]在系统考量 DCPD 分解过程中可逆反应与副反应的基础上,运用热力学和动力学方法解析反应过程。建立了如式(8)所示的简化反应模型所示:



根据简化模型(8)建立了反应动力学方程式(9)与(10):

$$-r_A = k_1 C_A - k_2 C_B, r_B = k_1 C_A - k_2 C_B - k_3 C_B \quad (9)$$

$$k_1 = k_{10} e^{-E_1/RT}, k_2 = k_{10} e^{-E_2/RT}, k_3 = k_{10} e^{-E_3/RT} \quad (10)$$

基于在小试规模试管式反应器中开展的系列实验研究数据,结合反应动力学方程,确定了相关动力学参数,具体数值详见表 1。

表 1 动力学参数

反应速率常数	k_1	k_2	k_3
指前因子/ s^{-1}	2.304×10^{14}	6.015×10^3	6.498×10^6
活化能/ $(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	1.645×10^5	7.450×10^4	1.213×10^5

冯瑾等^[13]建立了 CPD 在乙腈与二甲苯中聚合的动力学模型。利用 CPD 在乙腈与二甲苯中聚合的实验数据和确定的动力学模型进行了参数拟合。乙腈作稀释剂时不同温度下的 k_1 、 k_2 值如表 2 所示。

表 2 乙腈作稀释剂时反应动力学参数

反应温度/K	273	333	363
k_1	1.16×10^{-4}	3.65×10^{-2}	2.83×10^{-1}
k_2	9.67×10^{-11}	4.60×10^{-6}	2.44×10^{-4}

二甲苯作为稀释剂 CPD 二聚反应动力学方程如式(11):

$$r_{\text{CPD}} = 6.79 \times 10^9 \times \exp^{-7.00 \times 10^4 / RT} \times \{C_{\text{CPD}}^2 - C_{\text{DCPD}} / \exp[7.61673 \times (1/T) - 13.094]\} \quad (11)$$

乙腈作为稀释剂 CPD 二聚反应动力学方程如式(12):

$$r_{\text{CPD}} = 6.76 \times 10^9 \times \exp^{-7.19 \times 10^4 / RT} \times \{C_{\text{CPD}}^2 - C_{\text{DCPD}} / \exp[7.61673 \times (1/T) - 13.094]\} \quad (12)$$

周飞^[3]研究了在 300 ~ 350℃ 温度区间内,DCPD 在气相中的分解过程,并通过实验测得了动力学参数,如式(13)~(15)所示:

$$k_1 = 2.280 \times 10^{15} \exp^{-1.777 \times 10^5 / RT} \quad (13)$$

$$k_2 = 3.388 \times 10 \exp^{-5.411 \times 10^4 / RT} \quad (14)$$

$$k_3 = 7.154 \times 10^4 \exp^{-9.234 \times 10^4 / RT} \quad (15)$$

Yao 等^[14]在微通道反应器中采用甲苯作为溶剂,系统考察 DCPD 2 种异构体在分解过程中的可逆反应及副反应。DCPD 热分解反应主要涉及方程式(2)~(4)的反应类型,其构建幂函数形式的宏观动力学模型如式(16)所示:

$$\begin{aligned} r_{\text{endo}} &= k_{-1} C_{\text{CPD}}^2 - k_1 C_{\text{endo}} - k_3 C_{\text{endo}} C_{\text{CPD}} \\ r_{\text{CPD}} &= 2k_1 C_{\text{endo}} + 2k_{-2} C_{\text{exo}} - 2k_{-1} C_{\text{CPD}}^2 - \\ &\quad k_3 C_{\text{endo}} C_{\text{CPD}} - k_4 C_{\text{CPD}} C_{\text{exo}} - 2k_2 C_{\text{CPD}}^2 \\ r_{\text{exo}} &= k_2 C_{\text{CPD}}^2 - k_4 C_{\text{CPD}} C_{\text{exo}} - k_{-2} C_{\text{exo}} \\ r_{\text{endo-exo-endo}} &= k_3 C_{\text{CPD}} C_{\text{endo}} \\ r_{\text{endo-exo-exo}} &= k_4 C_{\text{CPD}} C_{\text{exo}} \end{aligned} \quad (16)$$

经拟合确定相关动力学参数,具体参数值见表 3。

表 3 动力学参数

$k/(\text{mol}^{1-n} \cdot \text{L}^{n-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	指前因子 A	回归系数 R^2
k_1	131.40	3.03×10^{13}	0.991
k_{-1}	61.67	5.27×10^6	0.972
k_2	68.88	4.10×10^6	0.945
k_{-2}	157.18	1.36×10^{14}	0.953
k_3	110.00	1.68×10^9	0.940
k_4	104.45	3.58×10^9	0.980

3 降冰片烯合成的工艺进展

NB 的制备均采用 DCPD/CPD 与乙烯的 Diels-

Alder 反应路线,需设计兼具高效传热性能与特殊结构的反应器以强化混合效果。现行生产工艺主要分为液相法与气相法 2 类:液相工艺中,液态 CPD/DCPD 与溶解于液相中的乙烯发生反应;气相工艺则需先将 CPD/DCPD 气化,再与乙烯混合进行反应。气相工艺具有混合效率高、副反应少、选择性高等优势,但因气相摩尔体积大导致停留时间缩短,致使 DCPD 转化率及产物收率降低。液相工艺副反应路径复杂,易生成多聚物导致设备堵塞,但引入惰性溶剂可有效抑制副产物生成并提升反应选择性。因此,为了实现物料体系的充分混合均匀,需提升气液混合效果,应在反应器内部结构与混合方式上寻求突破。

3.1 合成降冰片烯反应工艺

3.1.1 釜式反应器

在高压反应釜中控制反应温度为 200℃、系统压力为 4~8 MPa 时,NB 收率可达 99% 以上。同时通过调节双环戊二烯(DCPD)与环戊二烯(CPD)的摩尔比,在高压反应釜中于 150~250℃ 温度范围内进行反应。Wing 等^[15]在 190℃ 下分解双环戊二烯,随后与过量乙烯在 220~290℃、1.38~6.89 MPa 条件下反应,副产物的生成受到有效抑制,从而显著提高了选择性。

国内 NB 研究起步较晚。石康明^[16]采用两釜串联工艺合成 NB,该工艺第一釜低温分解 DCPD 为 CPD 并反应生成 NB;第二釜升温提高 DCPD 转化率,抑制副产物的生成并提升收率。周琦^[17]采用串联釜式装置以提高 NB 选择性,并在 10 L 高压反应器中优化条件,使 NB 选择性超 90%,DCPD 转化率近 100%。时振方等^[18]开发了新型合成装置,通过周向阵列的气液进料口在料流场形成撞击流效应。适宜温度下,热解释放的 CPD 与过量乙烯迅速反应生成 NB。乙烯过量减少了副反应的发生,显著提高了 NB 产率。靳海波等^[19]利用有机溶剂的蒸发与冷凝实现相变传热,可有效回收反应热,解决了现有 NB 合成技术中液相反应热移除困难及乙烯传质受限的关键问题。

釜式反应器具备较高操作弹性,可灵活切换于间歇、半连续或连续操作模式之间,有利于 NB 合成工艺参数的调控。然而,该反应器存在以下局限性:换热效率较低;连续操作时返混现象显著,物料停留时间分布较宽,致使反应转化率与产物选择性降低;放大效应明显。

3.1.2 管式反应器

Deckert^[20]使用管式反应器进行 NB 的气相合成, NB 选择性达 93.5%, DCPD 转化率为 96%。Kotwica 等^[21]设计了同轴套管式反应器, 预热液态 DCPD 经中心管注入, 超临界乙烯通过环形流道分散于 DCPD 与 CPD 混合物中, 于底部形成高强度混合区以促进反应。范慧军等^[22]将 DCPD 蒸气经固定床分解获得高纯度 CPD; 再与乙烯混合, 在 310~325℃、10~30 MPa 条件下反应。周崎^[17]在高温高压管式反应器内合成 NB, 经系统优化工艺条件, 最优工况下 DCPD 转化率接近 100%, NB 选择性达 90%以上。姚臻等^[23]采用环管式反应器进行反应, 通过精确控制摩尔比, 提升 DCPD 转化率与 NB 选择性。

管式反应器在 NB 合成过程中展现出显著的工程优势。其结构紧凑且设计简洁, 便于实现大规模工业连续化生产; 反应器内流体通常呈平推流特征, 返混程度较低而径向混合充分, 有利于提升原料的转化率和 NB 选择性; 同时, 该反应器比传热面积较大, 结合套管或夹套设计可实现反应温度的高效调控; 此外, 对高温、高压等苛刻反应条件具备良好适应性, 恰能满足 NB 生产的工业要求。

3.1.3 微通道反应器

曹堃等^[24]采用微通道反应器合成 NB 的工艺, 通过多侧线投料方式, 可精准调控原料配比, 抑制副反应发生, DCPD 转化率与 NB 选择性均接近 100%。徐鑫^[25]在超临界条件下的微通道反应器中进行 NB 合成实验, 在 300℃、25 MPa 条件下, 反应转化率达到 99.39%, NB 选择性达到 99.34%。崔广军等^[26]将富双环戊二烯的异戊烷溶液进入 DCPD 裂解反应器, 然后进入 NB 反应器与乙烯液流进行反应, NB 收率高于 95%。

微通道反应器在 NB 生产领域具有显著优势。微米级通道结构通过提供超大比表面积, 实现高效的传质与传热, 可对 NB 合成反应条件进行精确调控, 从而显著提升反应速率; 在安全性方面, 因持液量小且热量传递迅速, 能有效抑制反应体系飞温现象, 降低爆炸性风险, 密闭式结构亦可减少 NB 合成过程中反应物泄漏的概率。然而, 其局限在于 NB 合成会产生多聚物或高黏度副产物, 存在堵塞微通道反应器的风险。

3.2 降冰片烯合成反应动力学

Huang 等^[27]优化 NB 反应温度、压力及配比后, 经响应面分析探究多因素对 NB 选择性的影响, 实

验验证 NB 选择性达 89%。同时构建反应网络: 双环戊二烯在速率常数 k_1 作用下可逆分解生成 2 分子 CPD; CPD 在速率常数 k_{-1} 作用下可逆聚合为 DCPD; CPD 与乙烯在速率常数 k_2 作用下发生 Diels-Alder 反应生成 NB; NB 与 CPD 在速率常数 k_3 作用下反应生成四环十二碳烯 (TCD); DCPD 与 CPD 在速率常数 k_4 作用下生成三环戊二烯 (TCPD)。随后利用实验数据对该模型进行拟合以获取相应动力学参数, 得到在温度为 200~280℃ 范围内反应动力学参数, 如表 4 所示。

表 4 动力学参数

温度/℃	k_1	k_{-1}	k_2	k_3	k_4
200	7.55×10^{-2}	1.64×10^{-3}	2.09×10^{-1}	1.91×10^{-1}	3.50×10^{-3}
220	2.68×10^{-1}	2.91×10^{-3}	5.11×10^{-1}	5.28×10^{-1}	1.45×10^{-2}
240	8.59×10^{-1}	4.94×10^{-3}	1.17	1.35	5.38×10^{-2}
260	2.53	8.06×10^{-3}	2.51	3.22	1.81×10^{-1}
280	6.88	1.27×10^{-2}	5.10	7.22	5.58×10^{-1}

Lee 等^[28]通过在釜式反应器中连续通入乙烯气体, 以甲苯为溶剂研究 NB 合成的反应动力学。设定仅存在式 (19) 所示的 1 个副反应, 体系共发生式 (17)~式 (19) 3 个反应。



基于上述 3 个反应建立动力学模型, 并利用该模型拟合实验数据, 获得了各反应的动力学常数及活化能数据。结果如表 5 所示。

表 5 动力学参数

反应速度常数 k_i	k_1	k_{-1}	k_2
指前因子 k_{0i}	2.656×10^{12}	2.295×10^3	9.978×10^{12}
活化能 $E_{ai}/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	1.401×10^5	5.450×10^4	9.195×10^4
反应速度常数 k_i	k_{-2}	k_3	k_{-3}
指前因子 k_{0i}	1.820×10^{14}	9.555×10^{16}	1.194×10^{15}
活化能 $E_{ai}/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	1.862×10^5	1.967×10^5	1.749×10^5

杨春育等^[29]采用内循环式无梯度反应釜装置, 在气相条件下对 NB 的合成动力学进行系统研究。在忽略副反应影响的条件下, 推导获得 NB 合成速率方程如式 (20) 所示:

$$r = k c_{\text{CPD}} c_{\text{Eth}} \quad (20)$$

式中, $k = 3.196 \times 10^{12} \exp^{-1.535 \times 10^5 / RT}$ 。

Ma 等^[30]在 NB 合成过程的研究中,系统收集并拟合了实验数据,精确获取了主反应及其副反应的动力学参数,包括反应速率常数和活化能等关键指标。随后,通过对 CPD 转化率与 NB 选择性的实验数据与模型预测值进行严格的统计检验和详细对比分析,验证了模型的可靠性和一致性。

4 结论

NB 作为合成 COC/COP 的核心单体,合成技术已形成较完善的理论与工艺体系。研究表明其合成技术的核心为 DCPD 热分解为 CPD,以及 CPD 与乙烯发生 Diels-Alder 反应。虽需高温高压克服乙烯活性不足,但通过已经建立的反应动力学模型,可揭示反应速率控制步骤与副反应规律趋势。液相 NB 合成工艺通过溶剂体系及反应器改进(如两釜串联、环管设计、微通道),突破压力高、设备堵塞等瓶颈,实现 DCPD 近 100%转化率与 90%以上 NB 选择性,适于规模化生产;气相 NB 合成工艺凭借混合均匀与短周期将选择性提至 98%以上,但反应器处理能力受限且 DCPD 转化率待优化。然而,NB 合成工艺仍然面临高能耗、副产物控制难及经济性不足等问题的挑战。未来应聚焦高效低耗方向,在温和条件合成、优化反应器设计、多侧线进料抑制副反应等方面进行深入细致研究,推进工艺集成化,特别是耦合 DCPD 分解与 NB 合成,合理利用一个吸热反应与放热反应,提升过程能量利用率与工艺的经济效益,为高分子材料产业的高质量发展注入强劲动力。

参考文献

- [1] Liu M O, Lin H F, Yang M C, *et al.* Thermal, dynamic mechanical and rheological properties of metallocene-catalyzed cycloolefin copolymers (mCOCs) with high glass transition temperature[J]. *Materials Letters*, 2007, 61(2): 457-462.
- [2] 周蕾.环烯烃共聚物制备技术的研究进展[J]. *现代塑料加工应用*, 2022, 34(4): 60-63.
- [3] 周飞.双环戊二烯解聚过程实验及动力学研究[J]. *广东化工*, 2020, 47(6): 51-52.
- [4] 隋海东.双环戊二烯解聚法制取高纯环戊二烯实验研究[J]. *冶金与材料*, 2023, 43(7): 32-34.
- [5] 慎炼,江华,黄银华,等.一种高纯度双环戊二烯的生产工艺: CN 200510060841.2[P]. 2007-03-14.
- [6] 黄月金.一种制备高纯度环戊二烯的工业化生产工艺: CN 202010332692.5[P]. 2021-06-04.
- [7] 宋美静.双环戊二烯的解聚与加氢研究[D].上海:华东理工大学, 2021.
- [8] 葛昌平,李桂明,张力擎,等.碳九原料中双环戊二烯裂解规律实验研究[J]. *石化技术*, 2018, 25(12): 3-4.
- [9] 张怀敏,张启,鲁少飞,等.裂解 C₉ 组分制备高纯度双环戊二烯技术研究[J]. *当代化工*, 2023, 52(4): 838-841.
- [10] 李兴存.双环戊二烯气相解聚新工艺[J]. *石油化工*, 2022, 51(7): 769-772.
- [11] 白庚辛.环戊二烯二聚过程动力学研究[J]. *石油化工*, 1981, 10(2): 84-94.
- [12] 窦晓冬,袁向前,张濂.双环戊二烯解聚制环戊二烯的工程开发研究[J]. *化学工业与工程技术*, 2000, (6): 7-9.
- [13] 冯瑾,周利平,郝栩,等.环戊二烯聚合速率的控制及其动力学研究[J]. *现代化工*, 2024, 44(12): 135-139, 145.
- [14] Yao Z, Xu X, Dong Y, *et al.* Kinetics on thermal dissociation and oligomerization of dicyclopentadiene in a high temperature & pressure microreactor[J]. *Chemical Engineering Science*, 2020, 228(11): 115892.
- [15] Wing M S, Mathews G W, Jackson L. Vapor phase preparation of Norbornenes; US 3763253[P]. 1973-10-02.
- [16] 石康明.一种降冰片烯的生产方法: CN 105481625A[P]. 2016-01-13.
- [17] 周崎.降冰片烯合成工艺的研究[J]. *石油化工技术与经济*, 2011, 27(3): 40-44.
- [18] 时振方,蔡子琦,石代恩,等.一种降冰片烯合成反应装置: CN 202421281121.3[P]. 2025-03-11.
- [19] 靳海波,何广湘,马怀波,等.一种合成降冰片烯的方法: CN 202211379205.6[P]. 2024-05-14.
- [20] Deckert H E R J R. Kontinuierliches verfahren Kontinuierliches verfahren zur herstellung von norbornene; DD 140874[P]. 1980-04-02.
- [21] Kotwica R, Marbach A. Method and reactor for making norbornene; WO 9928278[P]. 1999-06-10.
- [22] 范慧军,张文泉,朱萌,等.降冰片烯的生产工艺: CN 201410432558[P]. 2014-08-27.
- [23] 姚臻,曹堃,戴斌斌,等.在环管反应器中制备降冰片烯的方法: CN 102249839A[P]. 2011-11-23.
- [24] 曹堃,姚臻,刘学,等.通过微通道反应器合成降冰片烯的方法: CN 104692993A[P]. 2015-02-13.
- [25] 徐鑫.微通道反应器中超临界态制备降冰片烯和乙烯基降冰片烯[D].杭州:浙江大学, 2020.
- [26] 崔广军,李辉阳,王锦昌,等.降冰片烯的生产工艺: CN 202411099109.5[P]. 2024-10-22.
- [27] Huang H, Jing Z, Guo H, *et al.* Alternate preparation of norbornene and dimethanooctahydronaphthalene via Diels-Alder reaction: Process simulation and experimental verification[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2024, 63(5): 2196-2209.
- [28] Lee S B, Cho S H, Park Y W, *et al.* Kinetics of norbornene synthesis and continuous reactor modeling study[J]. *Studies in Surface Science & Catalysis*, 2006, 159(6): 709-712.
- [29] 杨春育,丁明,晁建平,等.由环戊二烯合成降冰片烯的动力学[J]. *石油化工高等学校学报*, 1999, 12(3): 35-38.
- [30] Ma H B, Jin H B, He G X, *et al.* The reaction process and kinetics of norbornene synthesis from cyclopentadiene in a stirred reactor[J]. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2024, 137(3): 1577-1591. ■