



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103664545 B

(45) 授权公告日 2015. 12. 16

(21) 申请号 201210324461. 5

15.

(22) 申请日 2012. 09. 05

审查员 冯媛

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22 号

专利权人 中国石油化工股份有限公司上海
石油化工研究院

(72) 发明人 高晓晨 刘志成 许云凤 高焕新
杨为民

(51) Int. Cl.

C07C 43/30(2006. 01)

C07C 41/56(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 102617305 A, 2012. 08. 01, 说明书第 1 页
第 5 段, 第 2 页第 13-16, 24 段, 第 3-4 页实施例

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

由甲醇、甲缩醛和多聚甲醛合成聚甲醛二甲
醚的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种由甲醇、甲缩醛和多聚甲醛
合成聚甲醛二甲醚的方法, 主要解决现有技术存在
催化剂转化率低, 反应不稳定、制备工艺复杂且
不易控制的问题。本发明通过采用以甲醇、甲缩醛
和多聚甲醛为原料, 其中甲醇: 甲缩醛: 多聚甲
醛的质量比为 (0 ~ 10) : (0 ~ 10) : 1, 甲醇与
甲缩醛的用量不能同时为 0, 在反应温度为 70 ~
200℃, 反应压力为 0. 2 ~ 6MPa 条件下, 原料与催
化剂接触, 反应生成聚甲醛二甲醚; 其中所用的
催化剂为酸性离子交换树脂, 其用量为原料重量
的 0. 05 ~ 10% 的技术方案, 较好地解决了该问题,
可用于聚甲醛二甲醚的工业生产中。

1. 一种由甲醇、甲缩醛和多聚甲醛合成聚甲醛二甲醚的方法,以甲醇、甲缩醛和多聚甲醛为原料,其中甲醇:甲缩醛:多聚甲醛的质量比为 $(0 \sim 10) : (0 \sim 10) : 1$,甲醇与甲缩醛的用量不能同时为0,在反应温度为 $70 \sim 200^{\circ}\text{C}$,反应压力为 $0.2 \sim 6\text{MPa}$ 条件下,原料与催化剂接触,反应生成聚甲醛二甲醚;其中所用的催化剂为酸性离子交换树脂,其用量为原料重量的 $0.05 \sim 10\%$;所述催化剂为酸性离子交换树脂 001*7 (732) 和酸性离子交换树脂 D113;或者所述催化剂为酸性离子交换树脂 001*7 (732) 和酸性离子交换树脂 D001。

2. 根据权利要求1所述的由甲醇、甲缩醛和多聚甲醛合成聚甲醛二甲醚的方法,其特征在于催化剂用量为原料重量的 $0.1 \sim 7.5\%$ 。

3. 根据权利要求2所述的由甲醇、甲缩醛和多聚甲醛合成聚甲醛二甲醚的方法,其特征在于催化剂用量为原料重量的 $0.5 \sim 5\%$ 。

4. 根据权利要求1所述的由甲醇、甲缩醛和多聚甲醛合成聚甲醛二甲醚的方法,其特征在于甲醇:甲缩醛:多聚甲醛的质量比为 $(0.2 \sim 10) : (0.5 \sim 10) : 1$ 。

5. 根据权利要求4所述的由甲醇、甲缩醛和多聚甲醛合成聚甲醛二甲醚的方法,其特征在于甲醇:甲缩醛:多聚甲醛的质量比为 $(0.5 \sim 8) : (1.5 \sim 7) : 1$ 。

6. 根据权利要求1所述的由甲醇、甲缩醛和多聚甲醛合成聚甲醛二甲醚的方法,其特征在于反应温度为 $100 \sim 140^{\circ}\text{C}$ 。

7. 根据权利要求1所述的由甲醇、甲缩醛和多聚甲醛合成聚甲醛二甲醚的方法,其特征在于反应压力为 $0.4 \sim 4.0\text{MPa}$ 。

由甲醇、甲缩醛和多聚甲醛合成聚甲醛二甲醚的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种由甲醇、甲缩醛和多聚甲醛合成聚甲醛二甲醚的方法。

背景技术

[0002] 近年来,随着工业革命影响日趋深入和我国特有的“多煤、少油、有气”的资源格局,我国石油资源日益紧张,石油供给压力空前增大。预计未来 10 ~ 20 年,我国石油供给率只有 ~ 50%。如何利用我国丰富的煤炭资源解决我国的能源危机便成为科研工作者急需解决的问题。因此由煤基甲醇开发新型的油品替代品日益受到人们的重视。

[0003] 二甲醚最早被提出作为一种柴油的添加剂,然而由于其自身冷启动性能差、常温下蒸汽压高、容易产生气阻使得二甲醚作为车用替代燃料的成本明显升高。聚甲醛二甲醚,即 Polyoxymethylene dimethyl ethers (PODE),是一类物质的通称,其简式可以表示为 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$,具有较高的辛烷值 (> 30) 和氧含量 (42 ~ 51%)。当 n 的取值为 2 ~ 10 时,其物理性质、燃烧性能与柴油非常接近,较好的解决了二甲醚作为车用柴油调和组分存在的缺陷。因此聚甲醛二甲醚可作为新型的清洁柴油组分,在柴油中的添加量可达 30% (v/v),可以改善柴油在发动机中的燃烧状况,提高热效率,降低尾气中的颗粒物以及 CO_x 和 NO_x 的排放。据报道,添加 5 ~ 30% 的 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ 可降低 NO_x 排放 7 ~ 10%, PM 降低 5 ~ 35%。由煤基甲醇合成 PODE 不仅可以取代部分柴油,还能提高柴油的燃烧效率,降低柴油燃烧对环境的危害,具有重要的战略意义和良好的经济价值。

[0004] 实验室中聚甲醛二甲醚可以通过痕量硫酸或盐酸存在于 150 ~ 180℃ 加热低聚合度多聚甲醛或低聚甲醛与甲醇反应的方法制备。近年来,聚甲醛二甲醚合成技术取得了进展。

[0005] CN102040491A 介绍了采用分子筛作为催化剂,通过甲醇、甲缩醛、多聚甲醛为反应物合成聚甲醛二甲醚的方法。这种分子筛催化剂选择性低。

[0006] 总之,现有技术存在催化剂转化率低,反应不稳定、制备工艺复杂且不易控制的问题。

发明内容

[0007] 本发明所要解决的技术问题是现有技术以甲醇、甲缩醛、多聚甲醛为原料合成聚甲醛二甲醚工艺中存在催化剂转化率低,反应不稳定、制备工艺复杂且不易控制的问题,提供一种新的由甲醇、甲缩醛和多聚甲醛合成聚甲醛二甲醚的方法。该方法具有催化剂酸性离子交换树脂反应稳定性好,价格低廉、制备简单、选择性高的优点。

[0008] 为了解决上述技术问题,本发明采用的技术方案如下:一种由甲醇、甲缩醛和多聚甲醛合成聚甲醛二甲醚的方法,以甲醇、甲缩醛和多聚甲醛为原料,其中甲醇:甲缩醛:多聚甲醛的质量比为 (0 ~ 10) : (0 ~ 10) : 1,甲醇与甲缩醛的用量不能同时为 0,在反应温度为 70 ~ 200℃,反应压力为 0.2 ~ 6MPa 条件下,原料与催化剂接触,反应生成聚甲醛二甲醚;其中所用的催化剂为酸性离子交换树脂,其用量为原料重量的 0.05 ~ 10%。

[0009] 上述技术方案中,酸性离子交换树脂优选方案为选自 001*7(732)、D113 或 D001 中的至少一种。催化剂用量优选范围为原料重量的 0.1 ~ 7.5%,更优选范围为原料重量的 0.5 ~ 5%。甲醇:甲缩醛:多聚甲醛的质量比优选范围为 (0.2 ~ 10) : (0.5 ~ 10) : 1,更优选范围为 (0.5 ~ 8) : (1.5 ~ 7) : 1。反应温度的优选范围为 100 ~ 140℃,反应压力优选范围为 0.4 ~ 4.0MPa。

[0010] 本发明方法催化反应制得的聚甲醛二甲醚,可通过过滤或离心的方式分离催化剂与液相反应物。

[0011] 本发明中所用的催化剂选自酸性离子交换树脂为 001*7(732) (大孔强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂,天原集团上海树脂厂有限公司), D113 (大孔弱酸性丙烯酸系阳离子交换树脂,天原集团上海树脂厂有限公司), D001 (大孔强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂,天原集团上海树脂厂有限公司)。

[0012] 本发明中由于使用酸性阳离子交换树脂为催化剂,能够实现甲醇、甲缩醛和多聚甲醛催化反应合成聚甲醛二甲醚,取代传统常用的分子筛催化剂。由于该方法以酸性阳离子树脂为催化剂,解决了传统催化剂转化率低,稳定性不好的问题。所用催化剂含有极强的酸性,通过蒸馏的方法从甲醇与多聚甲醛的反应产物中获得甲缩醛,使副产物甲缩醛循环进入酸催化体系再次与多聚甲醛反应,因此可以保持较高的反应转化率和产物收率。使用本发明方法,在反应温度为 70 ~ 200℃,反应压力为 0.2 ~ 6MPa 条件下,使用甲醇、甲缩醛和多聚甲醛反应,其结果如下:第一,生产成本较低;第二,催化剂与反应产物分离简单,采用蒸馏的办法使副产物循环反应,因此聚合度 $n=2 \sim 10$ 的产物收率好,取得了较好的技术效果。第三,采用的催化剂不经处理可循环使用多次,并且具有价廉易得、催化活性好、不腐蚀设备、无环境污染等优点。

[0013] 下面通过实施例对本发明作进一步阐述。

具体实施方式

[0014] 【实施例 1】

[0015] 在 300 毫升釜式反应器中加入 2 克催化剂 001*7(732), 100 毫升甲醇和 100 克多聚甲醛, 在 130℃ 和 0.8MPa 自生压力下反应 4h, 抽取试样离心分离后由气相色谱分析。产物中包含聚甲醛二甲醚以及未反应的原料甲醇和多聚甲醛, 其组成分布如表 1。

[0016] 【实施例 2】

[0017] 在 300 毫升釜式反应器中加入 2 克催化剂 D113, 100 毫升甲醇和 100 克多聚甲醛, 在 130℃ 和 0.6 MPa 自生压力下反应 4h, 抽取试样离心分离后由气相色谱分析。产物中包含聚甲醛二甲醚以及未反应的原料甲醇和多聚甲醛, 其组成分布如表 1。

[0018] 【实施例 3】

[0019] 在 300 毫升釜式反应器中加入 1 克催化剂 D001, 100 毫升甲缩醛和 100 克多聚甲醛, 在 130℃ 和 0.6 MPa 自生压力下反应 4h, 抽取试样离心分离后由气相色谱分析。产物中包含聚甲醛二甲醚以及未反应的原料甲缩醛和多聚甲醛, 其组成分布如表 1。

[0020] 【实施例 4】

[0021] 在 300 毫升釜式反应器中加入 5 克催化剂 001*7(732), 100 毫升蒸馏样 (87% 的甲缩醛, 其余为甲醇) 和 100 克多聚甲醛, 在 130℃, 0.7MPa 自生压力下反应 4h, 抽取试样离

心分离后由经气相色谱分析。产物中包含聚甲醛二甲醚以及未反应的原料甲缩醛和多聚甲醛,其组成分布如表 1。

[0022] 【实施例 5】

[0023] 在 300 毫升釜式反应器中加入 2 克催化剂 001*7(732) 和与 0.2 克 D113,100 毫升甲醇和 50 克多聚甲醛,在 140℃,0.7MPa 自生压力下反应 4h,抽取试样离心分离后由经气相色谱分析。产物中包含聚甲醛二甲醚以及未反应的原料甲缩醛和多聚甲醛,其组成分布如表 1。

[0024] 【实施例 6】

[0025] 在 300 毫升釜式反应器中加入 2 克催化剂 001*7(732) 和与 0.2 克 D001,100 毫升甲醇和 100 克多聚甲醛,在 100℃,4.0MPa 自生压力下反应 4h,抽取试样离心分离后由气相色谱分析。产物中包含聚甲醛二甲醚以及未反应的原料甲醇和多聚甲醛,其组成分布如表 1。

[0026] 表 1

[0027]

以 wt% 表示	多聚甲醛	甲醇	甲缩醛	n=2 的产物	n=3 的产物	n=4 的产物	n=5~10 的产物	n>10 的产物
实施例 1	1.8	8.4	19.2	21.7	18.9	16.3	11.4	余量
实施例 2	2.3	6.9	20.8	21.4	16.8	9.2	13.2	余量
实施例 3	8.2	2.5	29.6	13.2	21.7	3.6	2.8	余量
实施例 4	1.2	5.0	10.7	16.2	29.3	24.4	10.2	余量
实施例 5	1.9	2.4	17.2	19.2	24.7	14.8	9.7	余量
实施例 6	1.2	6.8	20.2	25.6	15.5	14.8	20.4	余量

[0028] n 为聚合度。

[0029] 【比较例 1】

[0030] 如专利 CN102040491A 所述,在 300 毫升釜式反应器中加入 2 克催化剂 UZM-8(Si/Al=6.6),100 毫升蒸馏样(87%的甲缩醛,其余为甲醇)和 100 克多聚甲醛,充氮气至压力为 0.7MPa,加热至 130℃搅拌 4 小时,过滤分离催化剂与反应产物,经气相色谱分析,产物中包含甲缩醛和聚甲醛二甲醚以及未反应的原料,其组成分布如下(以重量%表示):甲醇 0.5%,多聚甲醛 22.6%,甲缩醛 19.7%, n=2 20.3%, n=3 15.4%, n=4 10.7%, n=5-10 7.1%, n>10,余量。

[0031] 比较例中使用甲醇、甲缩醛和多聚甲醛为原料,催化反应后得到目标多聚产物总量为 45.1%,副产物甲缩醛为 36.7%,副产物含量较高,对原料造成浪费。本发明实施例 7 与其相比,目标产物总收率为 60%,收率高于比较例。因此,本发明涉及的以甲醇、甲缩醛和三聚甲醛为原料,酸性阳离子交换树脂为催化剂的方案,原料的转化率高,产物选择性好,多聚产物收率更高。