



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103664547 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 13

(21) 申请号 201210325065. 4

(22) 申请日 2012. 09. 05

(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 高焕新 杨为民

(51) Int. Cl.

C07C 43/30(2006. 01)

C07C 41/56(2006. 01)

审查员 滕锦林

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

合成聚甲醛二甲醚的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种合成聚甲醛二甲醚的方法, 主要解决以往以甲醇与三聚甲醛为原料合成聚甲醛二甲醚过程中, 单位催化剂反应效率低的问题。本发明通过采用以甲醇、甲缩醛和三聚甲醛为原料, 在反应温度为 50 ~ 200℃, 反应压力为 0. 1 ~ 10MPa 的条件下, 原料与催化剂接触, 反应生成聚甲醛二甲醚, 催化剂用量为原料重量的 0. 1 ~ 5. 0%, 其中所用的催化剂以重量分数计包括以下组分 :a) 30 ~ 80 份的分子筛载体 ;b) 20 ~ 70 份固体超强酸的技术方案, 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. 一种合成聚甲醛二甲醚的方法,以甲醇、甲缩醛与三聚甲醛为原料,其中甲醇:甲缩醛:三聚甲醛摩尔比为 $(0.1 \sim 5) : (0.05 \sim 6) : 1$,在反应温度为 $50 \sim 200^{\circ}\text{C}$,反应压力为 $0.1 \sim 10\text{MPa}$ 的条件下,原料与催化剂接触,反应生成聚甲醛二甲醚;催化剂用量为原料重量的 $0.5 \sim 3.5\%$,其中所用的催化剂以重量份数计包括以下组分:a) $30 \sim 80$ 份的载体,载体选自 SBA-15、MCM-41、MCM-22 分子筛中的至少一种;和载于其上的 b) $20 \sim 70$ 份选自 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 Cl/TiO_2 或 $\text{Cl}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 中的至少一种固体超强酸。

2. 根据权利要求 1 所述合成聚甲醛二甲醚的方法,其特征在于甲醇:甲缩醛:三聚甲醛摩尔比为 $(0.2 \sim 1) : (0.1 \sim 4) : 1$ 。

3. 根据权利要求 1 所述合成聚甲醛二甲醚的方法,其特征在于反应温度为 $110 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 。

4. 根据权利要求 1 所述合成聚甲醛二甲醚的方法,其特征在于反应压力为 $1 \sim 4\text{MPa}$ 。

5. 根据权利要求 1 所述合成聚甲醛二甲醚的方法,其特征在于以重量份数计,载体的用量为 $40 \sim 75$ 份,固体超强酸的用量为 $25 \sim 60$ 份。

6. 根据权利要求 1 所述合成聚甲醛二甲醚的方法,其特征在于所述载体选自 SBA-15、或 MCM-22 分子筛中的至少一种。

7. 根据权利要求 1 所述合成聚甲醛二甲醚的方法,其特征在于所述固体超强酸选自 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 或 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 中的至少一种。

8. 根据权利要求 7 所述合成聚甲醛二甲醚的方法,其特征在于所述固体超强酸选自 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 。

合成聚甲醛二甲醚的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种合成聚甲醛二甲醚的方法。

背景技术

[0002] 聚甲醛二甲基醚,即 polyoxymethylene dimethyl ethers (PODE),它是一类物质的通称,其简式可以表示为 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$,当 n 的取值为 $2 \sim 10$ 时,可作为柴油添加剂,在柴油中的添加量可达 $30\%(\text{v/v})$ 。PODE 具有较高的氧含量 ($42 \sim 51\%$ 不等) 和十六烷值 (30 以上),可以改善柴油在发动机中的燃烧状况,提高热效率,降低固体污染物、 CO_x 和 NO_x 的排放。据报道,添加 $5 \sim 30\%$ 的 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ 可降低 NO_x 排放 $7 \sim 10\%$,PM 降低 $5 \sim 35\%$ 。添加 PODE 不仅可以取代部分柴油,还能提高柴油的燃烧效率。因而被认为是一种极具应用前景的柴油添加剂。

[0003] 作为同系物,聚甲醛二甲醚的化学性质和甲缩醛非常接近,它们在中性和碱性条件下非常稳定,但会在酸性条件下水解成为甲醇和甲醛。这一系列化合物沸点范围从 $n=2$ 的 105°C 到 $n=5$ 的 242.5°C ,很难被完全蒸馏分离。

[0004] 聚甲醛二甲醚可以使用痕量硫酸或盐酸为催化剂,通过加热低聚合度多聚甲醛或低聚甲醛与甲醇反应的方法来制备,加热温度为 150°C 时,反应时间需要 15 小时,反应温度上升到 $165 \sim 180^\circ\text{C}$ 时反应时间可以缩短到 12 小时。在此条件下会导致部分产物分解成碳氧化合物,此外也有部分原料发生副反应生成二甲醚。聚甲醛二甲醚的平均分子量随多聚甲醛与甲醇的比例增大而增大,一般当低聚合度多聚甲醛或低聚甲醛与甲醇之比为 $6:1$ 时,可以获得 $n=300 \sim 500$ 的聚合物,产物用亚硫酸钠溶液洗涤,然后通过逐级结晶分离。

[0005] CN 101182367A 介绍了采用酸性离子液体为催化剂,通过甲醇和三聚甲醛为反应物催化合成聚甲醛二甲醚的方法。但离子液也存在着设备腐蚀,以及催化剂自身的分离回收和净化的问题。

[0006] CN 200910056819.9 以甲醇和三聚甲醛为原料以固体超强酸作为催化剂催化合成聚甲醛二甲醚,虽然取得了较好的原料转化率,然而由于固体超强酸的酸性强,不规则的孔结构使得产物中副产物甲缩醛的选择性在 $20 \sim 50\%$,甲缩醛的大量存在会降低柴油混合物的闪点并因此损害其质量,使得产品不太适合作为柴油的添加剂。

[0007] 上述文献均存在催化剂具有腐蚀性,产物分离工艺复杂,能耗高等问题,且反应产物中存在大量副产物甲缩醛,产物选择性差,原料利用率不高。

发明内容

[0008] 本发明所要解决的技术问题是现有技术中产生副产物甲缩醛较多,多聚产物选择性差,原料利用率低的问题,提供一种新的合成聚甲醛二甲醚的方法。该方法具有抑制产物甲缩醛生成,原料利用率高,可经过蒸馏循环使用,聚合度 $n=2 \sim 10$ 的聚甲醛二甲醚产物选择性好与收率高的优点。

[0009] 为了解决上述技术问题,本发明采用的技术方案如下:一种合成聚甲醛二甲醚的

方法,以甲醇、甲缩醛与三聚甲醛为原料,其中甲醇:甲缩醛:三聚甲醛摩尔比为 $(0 \sim 10): (0 \sim 10):1$,其中甲醇与甲缩醛的用量不能同时为0,在反应温度为 $50 \sim 200^{\circ}\text{C}$,反应压力为 $0.1 \sim 10\text{MPa}$ 的条件下,原料与催化剂接触,反应生成聚甲醛二甲醚;催化剂用量为原料重量的 $0.1 \sim 5.0\%$,其中所用的催化剂以重量份数计包括以下组分:a) $30 \sim 80$ 份的载体,载体选自SBA-15、MCM-41、MCM-22分子筛中的至少一种;和载于其上的b) $20 \sim 70$ 份选自 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 Cl/TiO_2 或 $\text{Cl}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 中的至少一种固体超强酸。

[0010] 上述技术方案中,甲醇:甲缩醛:三聚甲醛的摩尔比优选范围为 $(0.1 \sim 5): (0.05 \sim 6):1$,更优选范围为 $(0.2 \sim 1): (0.1 \sim 4):1$ 。反应温度优选范围为 $110 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 。反应压力优选范围为 $1 \sim 4\text{MPa}$ 。催化剂用量优选范围为原料重量的 $0.5 \sim 3.5\%$ 。以重量份数计,载体的用量优选范围为 $40 \sim 75$ 份,固体超强酸的用量优选范围为 $25 \sim 60$ 份。所述载体优选方案为选自SBA-15、或MCM-22分子筛中的至少一种。所述固体超强酸优选方案为选自 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 或 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 中的至少一种,更优选方案为选自 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 。

[0011] 催化反应制得聚甲醛二甲醚,可通过过滤或离心的方式分离催化剂与液相反应物。

[0012] 本发明中通过多相催化反应制取聚甲醛二甲醚,使用的原料为液相甲醇、甲缩醛和三聚甲醛溶液,催化剂为固体酸性分子筛。分子筛具有高选择性、强酸性等表面活性和规整的孔结构特点。用该催化剂合成聚甲醛二甲基醚,不但收率高,而且工艺简单,反应条件温和,副反应少,无腐蚀,无污染,催化剂可再生重复利用。由于原料中三聚甲醛为环状结构,在较高温度下其范德华键会断裂,得到较多聚合度 n 为3下的产物,即 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_3$ 。与多聚甲醛为原料时相比,产物中 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_3$ 的选择性将更高。本技术方案从化学平衡的角度,由于体系中甲缩醛的存在,使反应平衡向消耗甲缩醛的方向移动,从而使所需的多聚产物收率提高,甲缩醛可以经蒸馏重复循环使用,原料利用率大大提高。使用本发明的方法,其聚甲醛二甲醚的转化率可达92%,产物收率大大提高至65%,选择性高达70%,尤其是得到很多聚合度为3下的产物,取得了较好的技术效果。

[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 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}$,其中固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 与分子筛载体SBA-15的质量分数比为20:80,50毫升甲醇、32.4毫升甲缩醛和100克三聚甲醛,充氮气至压力为2MPa,加热至 130°C 搅拌4小时,过滤分离催化剂与反应产物,经气相色谱分析,产物中包含聚甲醛二甲醚以及未反应的原料,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 $\text{Cl}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-22}$,其中固体超强酸 $\text{Cl}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 与分子筛载体MCM-22的质量分数比为20:80,40毫升甲醇,40毫升甲缩醛和160克三聚甲醛,充氮气至压力为2MPa,加热至 130°C 搅拌4小时,过滤分离催化剂与反应产物,经气相色谱分析,产物中包含聚甲醛二甲醚以及未反应的原料,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2克催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}$,其中固体超强酸

$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 与分子筛载体 SBA-15 的质量分数比为 70:30, 60 毫升甲醇, 40 毫升甲缩醛和 70 克三聚甲醛, 充氮气至压力为 2MPa, 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, 产物中包含聚甲醛二甲醚以及未反应的原料, 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 1 克催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM}-22$, 其中固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 与分子筛载体 MCM-22 的质量分数比为 40:60, 50 毫升甲醇, 40 毫升甲缩醛和 100 克三聚甲醛, 充氮气至压力为 4MPa, 加热至 110℃ 搅拌 8 小时, 过滤分离催化剂与反应产物, 经气相色谱分析, 产物中包含聚甲醛二甲醚以及未反应的原料, 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 1 克催化剂 $\text{Cl}/\text{TiO}_2/\text{MCM}-41$, 其中固体超强酸 Cl/TiO_2 与分子筛载体 MCM-41 的质量分数比为 20:80, 40 毫升甲醇, 32.4 毫升甲缩醛和 160 克三聚甲醛, 充氮气至压力为 2MPa, 加热至 150℃ 搅拌 16h, 过滤分离催化剂与反应产物, 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, 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 1 克催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{SBA}-15$, 其中固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 与分子筛载体 SBA-15 的质量分数比为 70:30, 50 毫升甲醇, 32.4 毫升甲缩醛和 70 克三聚甲醛, 充氮气至压力为 1MPa, 加热至 130℃ 搅拌 24 小时, 过滤分离催化剂与反应产物, 经气相色谱分析, 产物中包含聚甲醛二甲醚以及未反应的原料, 其组成分布如表 1。

[0026] 【实施例 7】

[0027] 在 300 毫升釜式反应器中加入 2 克催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{SBA}-15$, 40 毫升甲醇, 其中固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 与分子筛载体 SBA-15 的质量分数比为 50:50, 32.4 毫升甲缩醛和 160 克三聚甲醛, 充氮气至压力为 4MPa, 加热至 130℃ 搅拌 8h, 过滤分离催化剂与反应产物, 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, 其组成分布如表 1。

[0028] 【实施例 8】

[0029] 在 300 毫升釜式反应器中加入 2 克催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{SBA}-15$, 其中固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 与分子筛载体 SBA-15 的质量分数比为 60:40, 40 毫升甲醇, 32.4 毫升甲缩醛和 100 克三聚甲醛, 充氮气至压力为 4MPa, 加热至 170℃ 搅拌 16h, 过滤分离催化剂与反应产物, 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, 其组成分布如表 1。

[0030] 【实施例 9】

[0031] 在 300 毫升釜式反应器中加入 2 克催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{MCM}-22$, 其中固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 与分子筛载体 MCM-22 的质量分数比为 60:40, 0 毫升甲缩醛和 70 克三聚甲醛, 充氮气至压力为 2MPa, 加热至 150℃ 搅拌 8h, 过滤分离催化剂与反应产物, 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, 其组成分布如表 1。

[0032] 【实施例 10】

[0033] 在 300 毫升釜式反应器中加入 2 克催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{SBA}-15$, 其中固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 与分子筛载体 SBA-15 的质量分数比为 60:40, 60 毫升甲醇和 70 克三聚甲醛, 充氮气至压力为 1MPa, 加热至 150℃ 搅拌 8h, 过滤分离催化剂与反应产物, 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, 其组成分布如表 1。

[0034] 【实施例 11】

[0035] 【实施例 1】中所用 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}$ 催化剂制备方法：

[0036] 称取 100 克 ZrOCl_2 置于 400 毫升的烧杯中，制成 15 质量 % 的水溶液，加入 200 克滴加 12.5 质量 % 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，调节 $\text{pH}=9$ ，陈化 3h，抽滤，洗涤至无 Cl 检出。将上述滤饼 100°C 烘干，研磨。将 10 克上述粉末加入到 150 毫升 0.5 mol/L 的 H_2SO_4 溶液中，浸渍 2h，烘干， 600°C 焙烧。

[0037] 实施例 1 ~ 10 中催化剂中涉及 SBA-15、MCM-22、MCM-41 均为常规介孔材料。

[0038] 表 1

[0039]

以 wt% 表示	三聚 甲醛	甲 醇	甲缩 醛	产物 n=2	产物 n=3	产物 n=4	产物 n=5~ 10	产物 n>10	产物 选择性
实施例 1	2.9	13.1	34.3	16.7	11.1	6.5	12.3	余量	57.6
实施例 2	7.6	9.6	37.3	17.9	13.3	5.5	8.2	余量	54.6
实施例 3	7.0	12.5	40.3	13.8	10.3	4.4	5.9	余量	46.0
实施例 4	5.2	13.4	32.8	14.5	14.2	5.6	11.8	余量	58.4
实施例 5	2.4	10.1	40.7	15.1	11.3	4.3	12.1	余量	51.3
实施例 6	4.3	9.7	43.1	10.2	11.7	6.9	13.8	余量	49.7
实施例 7	2.6	5.4	27.6	25.3	17.0	13.5	7.6	余量	69.7
实施例 8	0.7	8.2	29.3	24.3	18.5	9.1	8.0	余量	67.2
实施例 9	9.0	0	33.2	17.1	22.2	9.3	7.6	余量	62.9
实施例 10	5.8	2.1	28.8	13.2	20.9	17.3	11.6	余量	68.6

[0040] n 为聚合度，产物为 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$

[0041] 【比较例 1】

[0042] 如专利 200910056819.9 所述，在 300 毫升釜式反应器中加入 2 克催化剂 ZSM-5，100 毫升甲醇和 100 克三聚甲醛，充氮气至压力为 6MPa，加热至 130°C 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）：甲醇为 14.3%，三聚甲醛为 4.2%，甲缩醛为 36.7%，n=2 为 13.4%，n=3 为 12.7%，n=4 为 4.6%，n=5-10 为 14.1%，n>10，余量。

[0043] 比较例中使用甲醇和三聚甲醛为原料，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，目标产物总收率达到 65%，收率高于比较例，选择性也较高，近 70%，尤其是产物 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_3$ 的含量明显增多。因此，本发明涉及的以甲醇、甲缩醛和三聚甲醛为原料，分子筛载体负载固体超强酸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。