



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103664549 B

(45) 授权公告日 2015. 08. 12

(21) 申请号 201210325102. 1

(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 许云凤 高焕新
杨为民

(51) Int. Cl.

C07C 43/30(2006. 01)

C07C 41/56(2006. 01)

审查员 陈秋

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

聚甲醛二甲醚的合成方法

(57) 摘要

本发明涉及一种聚甲醛二甲醚的合成方法, 主要解决以往催化剂分离困难、原料转化率低、产物选择性差的问题。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: 多聚甲醛的重量比为 $(0 \sim 10) : (0 \sim 10) : 1$, 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, 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 或 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. 一种聚甲醛二甲醚的合成方法,步骤如下:

在 300 毫升釜式反应器中加入 2 克催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-22}$ 、100 毫升蒸馏样和 100 克多聚甲醛,在 130°C , 0.7MPa 自生压力下反应 4 小时,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,以重量百分含量计产物组成如下:多聚甲醛 4.9%,甲醇 0.6%,甲缩醛 12.9%, $n=2$ 的聚甲醛二甲醚 16.7%, $n=3$ 的聚甲醛二甲醚 35.9%, $n=4$ 的聚甲醛二甲醚 17.0%, $n=5\sim 10$ 的聚甲醛二甲醚 10.2%,余量为 $n>10$ 的聚甲醛二甲醚;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 的重量比为 40:60, SO_4^{2-} 占 Fe_2O_3 载体的负载量为 1 重量%;所述蒸馏样含量 87% 的甲缩醛和其余的甲醇。

聚甲醛二甲醚的合成方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种聚甲醛二甲醚的合成方法,特别是关于一种以多聚甲醛为原料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 β 沸石、ZSM-5 分子筛、MCM-22、MCM-56 或 UZM-8 分子筛等作为催化剂,通过甲醇、甲缩醛和多聚甲醛为反应物合成聚甲醛二甲醚的方法。CN102040490A 介绍了采用固体超强酸催化剂,在反应温度 100 ~ 130℃,反应压力 0.4 ~ 4.0MPa 时,转化率和选择性都不及以分子筛负载固体超强酸作为催化剂。

[0006] 虽然这些工艺均采用甲醇、甲缩醛和多聚甲醛为反应原料,但是所采用的沸石催化剂和固体超强酸催化剂分离困难、原料转化率低、产物选择性差。

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、甲缩醛和多聚甲醛为反应原料合成聚甲醛二甲醚工艺中存在催化剂分离困难、原料转化率低、产物选择性差的问题,提供一种新的聚甲醛二甲醚的合成方法。该方法具有催化剂易于分离、原料转化率高、产物选择性高的优点。

[0008] 为了解决上述技术问题,本发明采用的技术方案如下:一种聚甲醛二甲醚的合成方法,以甲醇、甲缩醛和多聚甲醛为原料,其中甲醇:甲缩醛:多聚甲醛的重量比为 (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, 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份数计包括以下组分:

[0009] a) 30 ~ 80 份的载体, 载体选自 SBA-15、MCM-41 或 MCM-22 分子筛中的至少一种; 和载于其上的

[0010] b) 20 ~ 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。

[0011] 上述技术方案中, 反应物中甲醇与甲缩醛的用量之和与多聚甲醛的重量比优选范围为 0.4 ~ 5, 更优选范围为 1 ~ 3.5。甲醇: 甲缩醛: 多聚甲醛的重量比优选范围为 (0.2 ~ 10) : (0.5 ~ 10) : 1, 更优选范围为 (0.5 ~ 8) : (1 ~ 5) : 1。催化剂用量优选范围为原料重量的 1 ~ 3.5%。反应温度的优选范围为 100 ~ 130℃, 反应压力优选范围为 0.4 ~ 4.0MPa。载体的用量优选范围为 40~70 份, 固体超强酸的用量优选范围为 30~60 份。所述载体优选方案为选自 SBA-15。所述固体超强酸优选方案为选自 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 或 Cl^-/TiO_2 中的至少一种。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] 本发明中由于使用分子筛负载固体超强酸为催化剂, 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, 取代传统原料中的三聚甲醛。由于该方法可以多聚甲醛为原料, 价廉使生产成本较低。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; 第三, 原料转化率高、产物选择性强, 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 的重量比为 20:80, SO_4^{2-} 占 ZrO_2 载体的负载量为 1 重量%), 100 毫升甲醇和 100 克多聚甲醛, 在 130℃ 和 0.8MPa 自生压力下反应 4 小时, 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 $\text{Cl}^-/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-22}$ (其中固体超强酸 $\text{Cl}^-/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 与分子筛载体 MCM-22 的重量比为 20:80, Cl^- 占 Fe_2O_3 载体的负载量为 2 重量%), 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 4 小时, 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 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 的重量比为 70:30, SO_4^{2-} 占 ZrO_2 载体的负载量为 1 重量%), 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 4 小时, 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 2 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 的重量比为 40:60, SO_4^{2-} 占 Fe_2O_3 载体的负载量为 1 重量%), 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 4 小时, 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 $\text{Cl}^-/\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$ (其中固体超强酸 Cl^-/TiO_2 与分子筛载体 MCM-22 的重量比为 20:80, Cl^- 占 TiO_2 载体的负载量为 1 重量%), 100 毫升甲醇和 50 克多聚甲醛, 在 130℃, 0.7MPa 自生压力下反应 4 小时, 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 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}$ (其中固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 与分子筛载体 MCM-22 的重量比为 70:30, SO_4^{2-} 占 ZrO_2 载体的负载量为 1 重量%), 100 毫升甲醇和 100 克多聚甲醛, 在 100℃ 反应 4 小时, 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] 【实施例 7】

[0027] 在 300 毫升釜式反应器中加入 0.5 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 MCM-22 的重量比为 50:50, SO_4^{2-} 占 ZrO_2 载体的负载量为 1 重量%), 100 毫升甲醇和 100 克多聚甲醛, 在 100℃ 和 2MPa 自生压力下反应 12 小时, 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。

[0028] 【实施例 8】

[0029] 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 MCM-22 的重量比为 60:40, SO_4^{2-} 占 ZrO_2 载体的负载量为 1 重量%), 100 毫升甲缩醛和 100 克多聚甲醛, 在 120℃ 和 4MPa 氮气压力下反应 4 小时, 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。

[0030] 【实施例 9】

[0031] 【实施例 1】中所用 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}$ 催化剂制备方法:

[0032] 称取 100 克 ZrOCl_2 置于 400 毫升的烧杯中, 制成 15 重量 % 的水溶液, 加入 200 克滴加 12.5 重量 % 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 调节 pH=9, 陈化 3 小时, 抽滤, 洗涤至无 Cl^- 检出。将上述滤

饼 100℃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 2 小时,烘干,600℃焙烧。

[0033] 【实施例 1~8】中催化剂中涉及 SBA-15、MCM-22、MCM-41 均为常规介孔材料。

[0034] 表 1

[0035]

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	1.1	5.7	18.3	26.3	25.0	15.2	7.1	余量
实施例 2	0.7	6.2	22.2	25.8	21.5	8.4	13.6	余量
实施例 3	8.3	0	26.0	20.2	25.9	10.4	7.2	余量
实施例 4	4.9	0.6	12.9	16.7	35.9	17.0	10.2	余量
实施例 5	0	37.7	27.3	20.7	13	0	0	余量
实施例 6	6.5	14.8	37.2	7.6	15.5	4.9	12.7	余量
实施例 7	10.2	16.5	28.5	13.6	12.3	6.9	6.5	余量
实施例 8	3.9	0	21.6	24.1	26.3	14.4	8.2	余量

[0036] n 为聚合度。

[0037] 【比较例 1】

[0038] 如文献 CN102040491A 所述,在 300 毫升釜式反应器中加入 2 克催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-22}$,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 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):甲缩醛 12.90%,甲醇 0.60%,多聚甲醛 4.9%,n=2 16.7%,n=3 35.9%,n=4 17.0%,n=5-10 10.2%,n>10,余量。

[0039] 比较例中使用甲醇、甲缩醛和多聚甲醛与为原料,分子筛作为催化剂在同等条件下产物转化率较低。本发明【实施例 1】与其相比,反应的转化率与产物 n=2 ~ 10 选择性较高,产物收率较高,而且产物中副产物甲缩醛的选择性较高,大约有 30 重量 % 的甲缩醛生成。