



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103664544 B

(45) 授权公告日 2016. 02. 10

(21) 申请号 201210324455. X

CN 101048357 A, 2007. 10. 03, 全文.

(22) 申请日 2012. 09. 05

US 2006129000 A1, 2006. 06. 15, 全文.

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司

审查员 臧丽红

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 102249870 A, 2011. 11. 23, 说明书第 2
页.

CN 102372611 A, 2012. 03. 14, 全文.

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

由甲醇和三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和三聚甲醛合成聚甲醛二甲醚的方法, 主要解决以往技术在合成聚甲醛二甲醚的过程中单位催化剂反应效率低的问题。本发明通过以甲醇与三聚甲醛为原料, 甲醇: 三聚甲醛的摩尔比为 0.5 ~ 10 : 1, 在反应温度为 70 ~ 200°C, 反应压力为 0.2 ~ 6MPa 条件下, 原料与催化剂接触发生催化反应制得聚甲醛二甲醚, 催化剂用量为原料重量的 0.1 ~ 5.0%, 其中所用的催化剂选自酸性离子交换树脂为 001*7(732), D113, D001 中的至少一种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. 一种由甲醇和三聚甲醛合成聚甲醛二甲醚的方法,以甲醇与三聚甲醛为原料,甲醇:三聚甲醛的摩尔比为 $0.5 \sim 10:1$,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,原料与催化剂接触发生反应制得聚甲醛二甲醚;其中,所述催化剂为酸性离子交换树脂,其用量为原料重量的 $0.1 \sim 5.0\%$;所述酸性离子交换树脂为 001*7(732) 和 D113,或所述酸性离子交换树脂为 001*7(732) 和 D001。

2. 根据权利要求 1 所述的由甲醇和三聚甲醛合成聚甲醛二甲醚的方法,其特征在于反应物甲醇与三聚甲醛的摩尔比为 $1.0 \sim 8.0:1$ 。

3. 根据权利要求 2 所述的由甲醇和三聚甲醛合成聚甲醛二甲醚的方法,其特征在于反应物甲醇与三聚甲醛的摩尔比为 $1.0 \sim 5.0:1$ 。

4. 根据权利要求 1 所述的由甲醇和三聚甲醛合成聚甲醛二甲醚的方法,其特征在于反应温度为 $100 \sim 180^{\circ}\text{C}$ 。

5. 根据权利要求 4 所述的由甲醇和三聚甲醛合成聚甲醛二甲醚的方法,其特征在于反应温度为 $120 \sim 160^{\circ}\text{C}$ 。

6. 根据权利要求 1 所述的由甲醇和三聚甲醛合成聚甲醛二甲醚的方法,其特征在于反应压力为 $0.5 \sim 4.0\text{MPa}$ 。

7. 根据权利要求 6 所述的由甲醇和三聚甲醛合成聚甲醛二甲醚的方法,其特征在于反应压力为 $1.0 \sim 3.5\text{MPa}$ 。

由甲醇和三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和三聚甲醛合成聚甲醛二甲醚的方法。

背景技术

[0002] 二十世纪七十年代石油危机爆发以来,世界各国开始逐渐认识到石油资源的有限性。OPEC 国家石油产量增长将主要来自中东地区,非 OPEC 主要来自独联体、中南美和非洲地区,世界对中东石油的依赖程度将更大。近年来,随着国际原油价格的持续攀升和资源的日渐趋紧,石油供给压力空前增大。利用我国丰富的煤炭资源优势,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] 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 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$,具有较高的十六烷值 (> 49) 和氧含量 (42 ~ 51%)。PODE 的中间段为低聚甲醛,两头由甲基封端,故一般由提供低聚甲醛的化合物和提供封端甲基的化合物来合成 PODE,其中能够形成低聚甲醛段的化合物有甲醛、三聚甲醛和多聚甲醛等,而能够提供封端甲基的化合物有甲醇、二甲醚和二甲氧基甲烷 (DMM) 等。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。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 10 ~ 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,具有良好的经济价值。

[0004] PODE 可由甲醇和甲醛通过酸催化脱水合成。由煤气化制合成气、由合成气合成甲醇及由甲醇氧化合成甲醛均是早已经工业化的过程。PODE 的研制与合成,可以将我国丰富的煤炭资源转化为液体替代燃料,降低我国对石油的进口依存度。PODE 的研制与合成对我国煤炭资源的开发利用,进而对国家能源安全均有重大意义。

[0005] 该方法均采用质子酸作为催化剂,这种催化剂廉价易得,但腐蚀性强,难于分离,环境污染大,对设备的要求高的缺点。

[0006] US6160174 和 US6265528 介绍了 BP 公司采用甲醇、甲醛、二甲醚以及甲缩醛为原料,采用阴离子交换树脂作为催化剂,气固相反应得到聚甲醛二甲醚。但这种方法虽然具有催化剂容易分离,利于循环等优点,但反应转化率低,产率不高,工艺复杂。

[0007] CN 101182367A 介绍了采用酸性离子液作为催化剂,通过甲醇和三聚甲醛为反应物合成聚甲醛二甲醚的方法。但该方法也存在着催化剂成本较高,对设备腐蚀,以及催化剂自身的分离回收和净化的问题。

[0008] 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 ~ 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。

[0009] 综上所述,目前关于合成聚甲醛二甲醚的工艺中都存在催化剂的利用效率低的问题。

题。同等条件下,在反应温度为 100 ~ 150℃,反应压力为 0.5 ~ 4MPa 条件下,反应 4 h,要使原料的转化率达到 80% 以上,所需催化剂与原料比在 1% 以上。

发明内容

[0010] 本发明所要解决的技术问题是现有技术合成聚甲醛二甲醚的过程中单位催化剂利用效率低的问题,提供一种新的催化合成聚甲醛二甲醚的方法。该方法具有单位催化剂利用率高的优点。

[0011] 为解决上述技术问题,本发明采用的技术方案如下:一种由甲醇和三聚甲醛合成聚甲醛二甲醚的方法,以甲醇与三聚甲醛为原料,甲醇:三聚甲醛的摩尔比为 0.5 ~ 10:1,在反应温度为 70 ~ 200℃,反应压力为 0.2 ~ 6MPa 条件下,原料与催化剂接触发生反应制得聚甲醛二甲醚;其中,所述催化剂为酸性离子交换树脂,其用量为原料重量的 0.1 ~ 5.0%。

[0012] 上述技术方案中,反应物甲醇与三聚甲醛的摩尔比为优选范围 1.0 ~ 5.0:1,更优选范围为 1.0 ~ 5.0:1。反应的催化剂酸性离子交换树脂优选方案选自 001*7(732),D113 或 D001 中的至少一种。反应温度优选范围为 100 ~ 150℃,更优选范围为 120 ~ 160℃。反应压力优选范围为 0.5 ~ 4.0MPa,更优选范围为 1.0 ~ 3.5MPa。

[0013] 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)。

[0014] 上述技术方案中,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。

[0015] 本发明中催化剂酸性阳离子交换树脂为固体,使用的原料为液相甲醇和三聚甲醛溶液,产物也均为液体,因此反应后催化剂与产物分离为固液分离,工艺简便,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、无环境污染的优点。所用催化剂具有强酸性,通过蒸馏的方法从甲醇与三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三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,采用甲醇与三聚甲醛反应,在反应温度为 70 ~ 200℃,反应压力为 0.2 ~ 6MPa 条件下反应,使原料的转化率达到 80% 以上,催化剂与原料的质量比仅为 0.05% 时即可达到同等的效果,取得了较好的技术效果。

[0016] 下面通过实施例对本发明作进一步阐述。

具体实施方式

[0017] 【实施例 1】

[0018] 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 克三聚甲醛,在 130℃和 0.7 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。产物中包含甲缩醛和聚甲醛二甲醚以及未反应的原料,其组成分布如表 1。

[0019] 【实施例 2】

[0020] 在 300 毫升釜式反应器中加入 2 克催化剂 D113,45 毫升甲醇和 100 克三聚甲醛,

在 130℃和 0.5MPa 自生压力下反应 4h,抽取试样离心分离后由气相色谱分析。产物中包含甲缩醛和聚甲醛二甲醚以及未反应的原料,其组成分布如表 1。

[0021] 【实施例 3】

[0022] 在 300 毫升釜式反应器中加入 1 克催化剂 D001,100 毫升甲醇和 100 克三聚甲醛,在 150℃和 0.5 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。产物中包含甲缩醛和聚甲醛二甲醚以及未反应的原料,其组成分布如表 1。

[0023] 【实施例 4】

[0024] 在 300 毫升釜式反应器中加入 5 克催化剂 001*7 (732),100 毫升甲醇和 100 克三聚甲醛,在 130℃,冲氮气至压力为 4MPa 反应 4h,抽取试样离心分离后由气相色谱分析。产物中包含甲缩醛和聚甲醛二甲醚以及未反应的原料,其组成分布如表 1。

[0025] 【实施例 5】

[0026] 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 44 克三聚甲醛,在 130℃和 0.7 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。产物中包含甲缩醛和聚甲醛二甲醚以及未反应的原料,其组成分布如表 1。

[0027] 【实施例 6】

[0028] 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 克三聚甲醛,在 100℃和 0.7 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。产物中包含甲缩醛和聚甲醛二甲醚以及未反应的原料,其组成分布如表 1。

[0029] 表 1

[0030]

以 wt% 表示	甲 醇	三聚 甲醛	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	2.1	9.7	23.2	13.7	21.3	17.5	6.3	余量
实施例 2	2.5	7.3	18.4	24.5	17.4	3.2	12.8	余量
实施例 3	6.7	1.3	26.3	11.2	25.7	9.6	4.4	余量
实施例 4	2.4	5.4	9.8	21.5	26.2	20.8	13.6	余量
实施例 5	0.3	1.5	16.9	23.1	22.7	15.7	12.3	余量
实施例 6	1.7	2.1	18.2	28.6	17.5	12.8	28.1	余量

[0031] n 为聚合度。

[0032] 【比较例 1】

[0033] 如专利 CN200910056819.9 所述,在 300 毫升釜式反应器中加入 2 克催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$,100 毫升甲醇和 100 克三聚甲醛,在 130℃,冲氮气至压力为 2MPa 反应 4h,抽取试样离心分离后由气相色谱分析。产物中包含甲缩醛和聚甲醛二甲醚以及未反应的原料,三聚甲醛含量 1.4%,甲醇含量 3.1%,产物相对含量,甲缩醛 25.7%, n=2, 20.5%, n=3 ~ 8, 37.4%, n>8, 未检出。

[0034] 【比较例 2】

[0035] 如专利 US 2010/0056830 A1 所述,在 1000 毫升釜式反应器中加入 16.5 克催化剂 1-(4-磺酸丁基)-3-甲基咪唑,228 克甲醇和 180 克三聚甲醛,在 115℃和 0.2 MPa 压力下反应 30 分钟,静置分离后由气相色谱分析。其三聚甲醛转化率为 94.6%,产物 n=3-8 的选择性为 41.5%。

[0036] 比较例中催化剂中使用离子液体,反应后与同为液相的反应物及产物分离困难,而且催化剂价格比较昂贵。本发明实施例 1 与其相比,采用的酸性阳离子交换树脂催化剂不经处理可循环使用多次,并且具有分离简单、价廉易得、不腐蚀设备、无环境污染等优点。反应的转化率与产物 n=2 ~ 10 选择性较高,产物收率较高,能够取得与三聚甲醛为原料时相似的反应结果。