



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103880612 A

(43) 申请公布日 2014. 06. 25

(21) 申请号 201210552987. 9

(22) 申请日 2012. 12. 19

(71) 申请人 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

申请人 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 杨为民 高焕新 许云凤

(51) Int. Cl.

C07C 43/30 (2006. 01)

C07C 41/56 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

由多聚甲醛合成聚甲醛二甲基醚的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种由多聚甲醛合成聚甲醛二甲基醚的方法,主要解决以往以三聚甲醛为原料合成聚甲醛二甲基醚成本较高的问题。本发明通过以甲醇、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,其中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,其中所用的催化剂选自 P/HZSM-5、Mg/HZSM-5、Al/HZSM-5、Zn/HZSM-5、Cu-P/HZSM-5、Zn-P/HZSM-5、P/SBA-15、Mo/SBA-15 或 Mo-P/SBA-15 中的至少一种的技术方案,较好地解决了该问题,可用于聚甲醛二甲基醚的工业生产中。

1. 一种由多聚甲醛合成聚甲醛二甲基醚的方法,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基醚,其中所用的催化剂选自P/HZSM-5、Mg/HZSM-5、Al/HZSM-5、Zn/HZSM-5、Cu-P/HZSM-5、Zn-P/HZSM-5、P/SBA-15、Mo/SBA-15、Mo-P/SBA-15中的至少一种,催化剂用量为原料重量的 $0.05 \sim 10\%$ 。

2. 根据权利要求1所述的由多聚甲醛合成聚甲醛二甲基醚的方法,其特征在于所述催化剂用量为原料重量的 $0.1 \sim 5\%$ 。

3. 根据权利要求1所述的由多聚甲醛合成聚甲醛二甲基醚的方法,其特征在于甲醇:甲缩醛:多聚甲醛的质量比为 $0.2 \sim 10 : 0.5 \sim 10 : 1$ 。

4. 根据权利要求1所述的由多聚甲醛合成聚甲醛二甲基醚的方法,其特征在于反应温度为 $100 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 。

5. 根据权利要求1所述的由多聚甲醛合成聚甲醛二甲基醚的方法,其特征在于反应压力为 $0.4 \sim 4.0\text{MPa}$ 。

6. 根据权利要求1所述的由多聚甲醛合成聚甲醛二甲基醚的方法,其特征在于所述多聚甲醛的聚合度为 $2 \sim 8$ 。

7. 根据权利要求6所述的由多聚甲醛合成聚甲醛二甲基醚的方法,其特征在于所述多聚甲醛的聚合度为 $4 \sim 6$ 。

8. 根据权利要求1所述的由多聚甲醛合成聚甲醛二甲基醚的方法,其特征在于反应时间为1至20小时。

9. 根据权利要求8所述的由多聚甲醛合成聚甲醛二甲基醚的方法,其特征在于反应时间为4至12小时。

## 由多聚甲醛合成聚甲醛二甲基醚的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种由多聚甲醛合成聚甲醛二甲基醚的方法,特别是关于一种以多聚甲醛为原料合成聚甲醛二甲基醚的方法。

### 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  $\text{CO}_x$  和  $\text{NO}_x$  的排放。据报道,添加 5 ~ 30% 的  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$  可降低  $\text{NO}_x$  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°C 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] 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。US5,746,785 与 W02006/045506A1 描述了以质子酸(如甲酸、硫酸和三氟甲磺酸)为催化剂,以甲缩醛和三聚甲醛为原料的聚甲醛二甲醚的合成工艺,这种质子酸催化剂虽然廉价易得,但腐蚀性强,难于分离,环境污染大,对设备的要求高。我们自己也开发了采用固体酸催化剂(分子筛 CN 200910056820.1、固体超强酸 CN 200910056819.9)以甲醇和三聚甲醛为原料制备聚甲醛二甲醚。

[0006] 然而这些工艺均采用三聚甲醛为反应原料,根据市场调研可知,三聚甲醛的价格为 14000 元/吨;对比多聚甲醛的价格,只有 5000 元/吨。我们不难发现,以多聚甲醛为原料生产聚甲醛二甲醚能够极大地降低了生产成本。

### 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与三聚甲醛为原料合成聚甲醛二甲醚工艺中存在因为原料三聚甲醛价格高,会造成生产成本较高的问题,提供一种新的由多聚甲醛合成聚甲醛二甲基醚的方法。该方法具有原料多聚甲醛价格低廉,生产成本低的

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,其中所用的催化剂选自P/HZSM-5、Mg/HZSM-5、Al/HZSM-5、Zn/HZSM-5、Cu-P/HZSM-5、Zn-P/HZSM-5、P/SBA-15、Mo/SBA-15或Mo-P/SBA-15中的至少一种,催化剂用量为原料重量的 $0.05 \sim 10\%$ 。

[0009] 上述技术方案中,催化剂用量优选范围为原料重量的 $0.1 \sim 5\%$ 。甲醇:甲缩醛:多聚甲醛的质量比优选范围为 $0.2 \sim 10 : 0.5 \sim 10 : 1$ 。反应温度的优选范围为 $100 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 。反应压力优选范围为 $0.4 \sim 4.0\text{MPa}$ 。所述多聚甲醛的聚合度优选为 $2 \sim 8$ ,更优选 $4 \sim 6$ 。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。

[0010] 上述技术方案中,从发明要解决的技术问题出发,与现有技术效果同比而言,反应时间不是本发明的关键所在,但从操作控制以及时间效率其它因素考虑,通常将反应时间控制为1至20小时。本发明实施例中采用的反应时间为 $4 \sim 12$ 小时。

[0011] 上述技术方案中,P/HZSM-5、Mg/HZSM-5、Al/HZSM-5、Zn/HZSM-5、Cu-P/HZSM-5、Zn-P/HZSM-5、P/SBA-15、Mo/SBA-15或Mo-P/SBA-15均为已知物质,都能用于本发明并解决本发明技术问题。其中P、Mg、Al、Zn、Mo、Cu-P、Zn-P或Mo-P的含量优选为分子筛重量的 $0.05 \sim 20\%$ ,Cu-P、Zn-P或Mo-P的摩尔比优选为 $0.1 \sim 100$ ,HZSM-5分子筛Si/Al摩尔比优选为 $0.1 \sim 500$ ,SBA-15分子筛Si/Al摩尔比优选为 $0.1 \sim 500$ 。

[0012] 多聚甲醛的聚合度采用亚硫酸钠法或碘量法测定,方法出自:陈永杰,赵慧,邵永久等.工业多聚甲醛的聚合度测定及低聚合度多聚甲醛的制备,沈阳化工学院学报,15(2):2001。

[0013] 本发明中由于使用金属改性分子筛为催化剂,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,产物分布更为均匀。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 $70 \sim 200^{\circ}\text{C}$ ,反应压力为 $0.2 \sim 6\text{MPa}$ 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,因此产物 $n=2 \sim 10$ 的收率好,选择性高达 $80.5\%$ 。取得了较好的技术效果。

[0014] 下面通过实施例对本发明作进一步阐述,实施例中采用的原料多聚甲醛的聚合度均为5,产物选择性以多聚甲醛为基准以聚合度为 $2 \sim 10$ 的聚甲醛二甲醚为目标产物计算,比较例中产物的选择性以三聚甲醛为基准计算。

## 具体实施方式

### [0015] 【实施例1】

在300毫升釜式反应器中加入2克催化剂P/HZSM-5,其中P的含量为HZSM-5分子筛重量的 $5\%$ ,HZSM-5硅铝比为25,100克甲醇和100克多聚甲醛,在 $130^{\circ}\text{C}$ 和 $0.8\text{MPa}$ 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。

**[0016] 【实施例 2】**

在 300 毫升釜式反应器中加入 2 克催化剂 Mg/HZSM-5, 其中 Mg 的含量为 HZSM-5 分子筛重量的 5%, HZSM-5 硅铝比为 25, 100 克甲醇和 100 克多聚甲醛, 在 130°C 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。

**[0017] 【实施例 3】**

在 300 毫升釜式反应器中加入 2 克催化剂 Al/HZSM-5, 其中 Al 的含量为 HZSM-5 分子筛重量的 5%, HZSM-5 硅铝比为 38, 100 克甲缩醛和 100 克多聚甲醛, 在 130°C 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。

**[0018] 【实施例 4】**

在 300 毫升釜式反应器中加入 2 克催化剂 Cu-P/HZSM-5, 其中 Cu-P 的含量为 HZSM-5 分子筛重量的 5%, Cu-P 的摩尔比为 1, HZSM-5 硅铝比为 50, 100 克蒸馏样 (87wt% 的甲缩醛, 其余为甲醇) 和 100 克多聚甲醛, 在 130°C, 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。

**[0019] 【实施例 5】**

在 300 毫升釜式反应器中加入 2 克催化剂 Zn-P/HZSM-5, 其中 Zn-P 的含量为 HZSM-5 分子筛重量的 5%, Zn-P 的摩尔比为 1, HZSM-5 硅铝比为 100, 100 克甲醇和 50 克多聚甲醛, 在 130°C, 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。

**[0020] 【实施例 6】**

在 300 毫升釜式反应器中加入 2 克催化剂 P/SBA-15, 其中 P 的含量为 HSBA-15 分子筛重量的 5%, SBA-15 硅铝比为 38, 100 克甲醇和 100 克多聚甲醛, 在 80°C 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。

**[0021] 【实施例 7】**

在 300 毫升釜式反应器中加入 0.5 克催化剂 Mo/SBA-15, 其中 Mo 的含量为 HSBA-15 分子筛重量的 5%, SBA-15 硅铝比为 50, 100 克甲醇和 100 克多聚甲醛, 在 80°C 和 2MPa 自生压力下反应 12h, 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。

**[0022] 【实施例 8】**

在 300 毫升釜式反应器中加入 1 克催化剂 Mo-P/SBA-15, 其中 Mo-P 的含量为 HSBA-15 分子筛重量的 5%, Mo-P 的摩尔比为 1, SBA-15 硅铝比为 100, 100 克甲缩醛和 100 克多聚甲醛, 在 130°C 和 4MPa 氮气压力下反应 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。

**[0023] 【比较例 1】**

如专利 CN200910056819.9 所述,在 300 毫升釜式反应器中加入 2 克催化剂  $\text{Cl}^-/\text{TiO}_2$ , 100 克甲醇和 100 克三聚甲醛,在 130°C 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。其组成分布如下(以重量%表示):甲醇,7.0%;三聚甲醛,2.5%;甲缩醛,19.4%; $n=2$ ,21.9%; $n=3$ ,26.2%; $n=4$ ,13.0%; $n=5 \sim 10$ ,10.0%; $n>11$ ,余量。

[0024]

比较例中使用三聚甲醛与甲醇为原料,三聚甲醛价格较高,造成了生产成本高。固体超强酸生产工艺比较复杂。本发明实施例 1 与其相比,原料多聚甲醛的价格要远低于三聚甲醛,生产成本大幅降低。

[0025] 表 1

以 wt% 表示	多聚甲醛	甲醇	甲缩醛	产物 $n=2$	产物 $n=3$	产物 $n=4$	产物 $n=5 \sim 10$	产物 $n>10$	产物选择性, %
实施例 1	1.5	6.7	20.3	23.1	23.4	14.9	11.1	余量	72.5
实施例 2	0.8	7.4	21.3	20.8	15.5	7.6	12.6	余量	56.5
实施例 3	9.2	0	6.2	15.5	22.1	8.2	7.7	余量	53.5
实施例 4	4.5	0.2	14.3	10.5	33.1	23.3	13.6	余量	80.5
实施例 5	0.3	40.2	31.8	16.7	8.3	0	0	余量	25.0
实施例 6	6.2	16.3	44.2	6.1	5.0	2.3	18.7	余量	32.1
实施例 7	13.3	21.8	26.2	11.6	8.5	7.7	3.9	余量	31.7
实施例 8	5.7	0.7	21.5	19.8	25.3	10.4	8.2	余量	63.7

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