

## 磺酸树脂催化甲缩醛一步羰化制高附加值甲氧基乙酸甲酯

石磊<sup>1,2</sup>, 姚杰<sup>2</sup>, 朱文良<sup>1</sup>, 刘中民<sup>1</sup><sup>1</sup>中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023; <sup>2</sup>沈阳化工大学能源与化工产业技术研究院, 辽宁 沈阳 110142)

**摘要:** 甲氧基乙酸甲酯(MMAc)是重要的精细化学品, 同时是拟开辟的由合成气间接法制乙二醇的中间产物。鉴于文献报道的甲缩醛(DMM)气相羰化制 MMAc 存在 CO 与 DMM 比例过高(>100), CO 一次转化率过低(<0.5%)等缺点, 采用釜式反应器, 系统研究液相 DMM 羰基化反应过程中诸多因素, 如溶剂种类、不同牌号磺酸树脂催化剂、反应温度、压力、反应时间、催化剂前处理等因素对 DMM 转化率以及产物 MMAc 选择性的影响。环丁砜显著提高了 CO 在液相中的溶解度, 并有效抑制醛基游离以及 DMM 歧化反应, 使 DMM 最大限度地向羰化反应方向进行。采用 H-Y 分子筛为催化剂, 在反应温度 120℃, 初始反应压力 3.0 MPa 时, MMAc 选择性仅为 5%, 而以磺酸树脂为催化剂时, MMAc 选择性可以达到 45%, 说明磺酸树脂催化剂比 H-Y 分子筛具有更强的羰化能力。DMM 在 H-Y 分子筛微孔表面更易发生歧化反应, 导致二甲醚选择性大于 90%。DMM 转化率随反应温度、压力的增高和反应时间的增长而增大, MMAc 选择性随反应时间增长和压力增高而提高、随着反应温度的升高先提高后降低。随着催化剂前处理温度升高, 树脂催化剂中吸附的水含量逐渐减少, MMAc 选择性逐步提高, 但过高温度会导致催化剂孔道塌陷、表面结焦, 羰化效果变差。以环丁砜为溶剂, D-009B 树脂为催化剂, 反应温度 110℃、压力 5 MPa、反应 6 h, DMM 转化率接近 100%, MMAc 选择性达到 74.32%, 显示较好的工业应用前景。

**关键词:** 甲缩醛; 甲氧基乙酸甲酯; 羰基化反应; 磺酸树脂; 环丁砜; 催化

中图分类号: O 643.32

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2017) 10—3739—08

## Efficient sulfonic acid resin catalysts for carbonylation of dimethoxymethane to value-added methyl methoxyacetate

SHI Lei<sup>1,2</sup>, YAO Jie<sup>2</sup>, ZHU Wenliang<sup>1</sup>, LIU Zhongmin<sup>1</sup><sup>1</sup>Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China; <sup>2</sup>Institute of Industrial Chemistry and Energy Technology, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, Liaoning, China)

**Abstract:** Methyl methoxyacetate (MMAc), an important fine chemical, is an intermediate product producing ethylene glycol from syngas. Literature reports showed that high molar ratio of CO to DMM (>100) and low CO conversions (<0.5%) were obviously beneficial for vapor-phase carbonylation of dimethoxymethane (DMM) to MMAc. Using a slurry phase reactor, this work systematically studied the effects of different solvents, sulfonic acid resin catalysts, reaction temperature, pressure, reaction time and drying temperature on DMM conversion and MMAc selectivity. The solubility of CO in liquid phase was significantly increased by sulfolane solvent, thus obviously promoting the carbonylation reaction and suppressing the hydration as well as disproportionation

2017-03-30 收到初稿, 2017-06-09 收到修改稿。

联系人: 石磊, 刘中民。第一作者: 石磊 (1982—), 男, 副教授。

基金项目: 国家自然科学基金项目(21303106); 辽宁省自然科学基金项目 (2015020243); 一等博后基金项目 (2014M560224); 第八批特别资助博后基金项目 (2015T80275)。

Received date: 2017-03-30.

Corresponding author: SHI Lei, shilei1982@dicp.ac.cn; Prof. LIU Zhongmin, liuzm@dicp.ac.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (21303106), the Natural Science Foundation of Liaoning Province (2015020243), the First Class General Financial Grant from the China Postdoctoral Science Foundation (2014M560224) and the Special Financial Grant from the China Postdoctoral Science Foundation (2015T80275).

reactions of DMM. Comparing with H-Y, the carbonylation activity of sulfonic acid resin catalyst was higher. The high rate of DMM disproportionation for H-Y was attributed to the micropores of zeolite, which facilitated a critical initial step in the formation of DME and MF. With the increased reaction temperature, pressure or reaction time, the conversion of DMM increases, whereas the selectivity of MMAc first increased and then decreased. With increasing the drying temperature, the moisture content left in the resin gradually decreased. But higher drying temperature resulted in the collapse of pores and surface sintering. For the liquid phase carbonylation process, many complicated and unreported side reactions were accompanied. The DMM conversion can reach to about 100% with 74.32% MMAc selectivity using sulfolane as solvent and D-009B as the catalyst at 110°C and 5 MPa for 6 h. It was anticipated that this direct carbonylation of DMM to produce MMAc process was promising for industrial manufacture.

**Key words:** dimethoxymethane; methyl methoxyacetate; carbonylation; sulfonic acid resin; sulfolane; catalysis

## 引 言

甲氧基乙酸甲酯(MMAc)是重要的精细化工原料,可用于手性胺类化合物的动力学拆分、维生素B<sub>6</sub>及磺胺-5-嘧啶等合成、聚合反应催化剂等<sup>[1]</sup>,市场价格高,为35000~40000元/吨。同时,MMAc是拟开辟由甲缩醛(DMM)制备乙二醇的重要中间产物,由MMAc经过加氢反应可得到乙二醇单甲醚,得到的乙二醇单甲醚和水发生取代反应(甲氧基由羟基取代)即可制得大宗化工原料乙二醇。目前乙二醇制备途径是石脑油裂解得到乙烯,乙烯经过部分氧化得到环氧乙烷,环氧乙烷经水合反应最终得到乙二醇<sup>[2-5]</sup>。但是,随着石油资源日益枯竭,采用煤或者天然气为原料制成合成气(CO+H<sub>2</sub>),再通过间接法合成乙二醇的非石油路线逐渐引起人们广泛关注<sup>[6-10]</sup>,其中从合成气经草酸二甲酯加氢后制得乙二醇路线近年来报道较多<sup>[11-12]</sup>。

已经报道的MMAc合成方法有:①氯乙酸或氯乙酸甲酯和甲醇钠反应<sup>[13]</sup>,该方法反应原料氯乙酸是由乙酸和氯气发生取代反应得到,反应过程复杂,且腐蚀严重并污染环境,不适合大规模生产;②乙二醇单甲醚氧化法<sup>[14]</sup>,该方法乙二醇单甲醚来源受限,且氧化工艺复杂,产物为甲氧基乙酸,还需经过额外酯化反应后才能得到MMAc;③甲缩醛(DMM)或甲醛和甲酸或甲酸甲酯偶联法<sup>[15-17]</sup>,该方法缺点为副产物较多,MMAc选择性难以突破30%;④DMM羰基化法。Bell等<sup>[7]</sup>报道采用杂多酸为催化剂,DMM为反应原料,发生一步羰基化反应,但产物MMAc选择性低于30%。之后,他们<sup>[18]</sup>实现了DMM发生气相羰基化反应,采用的是拓扑结构为FAU分子筛为催化剂,在低压(0.3

MPa)、100°C时,在保证高选择性(79%)前提下,MMAc收率可以达到20%。与DMM羰基化的竞争反应是自身歧化反应,生成甲酸甲酯(MF)和二甲醚(DME)<sup>[19-21]</sup>。Liu等<sup>[22]</sup>采用不具有微孔结构的固体酸H-Nafion树脂为催化剂,通过固定床气相羰基化DMM,成功将MMAc选择性提升至90%。但H-Nafion树脂售价约100美元/克,价格昂贵,使催化成本增加。

DMM气相羰基化的优点是工艺简单,无污染,产物MMAc选择性较高,一般可以达到70%以上。原料DMM工业来源方便,价格低廉,一般在浓硫酸催化作用下,由甲醇和甲醛在合成塔中反应得到。但DMM气相羰基化反应也存在如下问题:已报道<sup>[18-22]</sup>的反应原料DMM以0°C时饱和蒸气的状态被CO气体携带进反应装置,导致DMM进样量少;CO与DMM比例过高,一般高于100:1;CO一次转化率过低,一般低于0.5%。

基于以上原因,采用釜式反应器(经过计算原料CO与DMM比例为3/1~5/1)系统研究液相DMM羰基化反应过程中诸多因素,如溶剂种类、不同磺酸树脂催化剂、反应温度、压力、反应时间以及催化剂前处理等因素对DMM转化率和产物MMAc选择性的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 实验药品

甲缩醛(Alfa Aesar,产地上海,≥98%),环丁砜(国药,产地上海,化学纯,水含量≤0.5%),正己烷(富宇试剂,产地天津,≥97%,含有少量水、芳香烃及不挥发物),二氯甲烷(大茂试剂,产地天津,≥99.5%,含有少量水及蒸发残渣),1,4-二氧六

环(国药,产地上海,≥99.5%,含有少量水及蒸发残渣),甲苯(产地沈阳,试剂纯),丙酮(产地沈阳,试剂纯),乙酸甲酯(国药,产地上海,≥98%),H-Y分子筛(硅铝比 6.1,产地日本),磺酸树脂催化剂(D-009B:含水量 50.00%~58.00%,全交换容量≥3.50 mmol·g<sup>-1</sup>;DA-330:含水量 50.00%~55.00%,全交换容量≥1.00 mmol·g<sup>-1</sup>,丹东明珠有限公司),高纯 CO(产地大连,99.999%)。

## 1.2 实验流程

称取 3 ml 甲缩醛(DMM), 30 ml 溶剂[正己烷(*n*-hexane)、甲苯(methylbenzene)、二氯甲烷(dichloromethane)、1,4-二氧六环(1,4-dioxane)或环丁砜(sulfone)]以及 5 g 处理后磺酸树脂催化剂装入 120 ml 含有聚四氟内胆的反应釜中。在室温条件下将纯 CO 通入反应釜,至所需压力(0.8、1.4、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0 或 5.0 MPa)后开始升温至所需反应温度(90、100、110、130 或 150℃),升温时间控制在 30 min 左右,待釜内温度达到反应温度后,稳定反应 2、4 或者 6 h。停止反应后约 30 min 降至室温,开釜并在反应液中加入 0.2 g 内标物乙酸甲酯,摇匀后用 0.2 μm 过滤筛将催化剂过滤,滤液通过气相色谱进行分析。

## 1.3 分析测试仪器

反应气相及液相产物由岛津 GC-2014C 气相色谱仪定性和定量分析。气相色谱分析条件如下:HP-FFAP 色谱柱,30 m×0.530 mm×1.00 μm;FID 氢火焰检测器,进样口温度 230℃,检测器温度 250℃,初始柱温 40℃,并以 10℃·min<sup>-1</sup>速率升至 100℃,再以 20℃·min<sup>-1</sup>升温到 220℃,保持 10 min。载气:氮气,流速 155.5 ml·min<sup>-1</sup>。DMM 转化率 = 所有产物折算回 DMM 质量/起始加入 DMM 质量;MMAc 质量选择性 = 生成 MMAc 质量/所有产物总质量。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 无溶剂分子筛催化 DMM 羰化反应

采用 5 g 硅铝比为 6.1 的 H-Y 分子筛为催化剂,反应原料 DMM 体积 50 ml,反应温度 120℃,CO 初始压力 3.0 MPa,达到反应温度 120℃时釜内压力 6.1 MPa,反应时间 3 h,产物二甲醚(DME)选择性达到 90%以上,甲氧基乙酸甲酯(MMAc)选择性仅为 5%。该结果说明,在无溶剂条件下,CO 在纯 DMM 中溶解度过低,导致 DMM 在分子筛 B 酸活性位羰化效率较低,在分子筛微孔表面主要发生歧化反应,导致大量 DME 生成。

### 2.2 溶剂种类对 DMM 羰化反应的影响

表 1 为以 5 g 磺酸树脂 D-009B 为催化剂,3 ml DMM 为反应原料,溶剂分别为 30 ml 甲苯、1,4-二氧六环、正己烷、二氯甲烷或环丁砜,室温通入 3.0 MPa CO,反应温度 110℃,反应时间 6 h 时,DMM 转化率和各种产物选择性的结果。

从表 1 中可看出,相同反应条件,不同溶剂种类,DMM 转化率和各种产物选择性差别很大。甲苯为溶剂时,DMM 羰化效果很差,DMM 转化率仅为 13.87%,MMAc 选择性仅为 2.16%。DMM 主要发生自身歧化反应,生成了大量的甲酸甲酯(MF, 25.13%)和 DME(57.33%),见式(2)。生成的 MF 部分分解生成 CO 和甲醇(MeOH),见式(3)。同时,2 分子 DMM 和 1 分子 H<sub>2</sub>O 作用,生成 1 分子二甲氧基甲醚(DMM<sub>2</sub>)和 2 分子 MeOH,见式(4),所以产物中有大量 MeOH(10.80%)生成。可见以甲苯为溶剂时,DMM 羰化能力极差,主要发生自身歧化反应,反应主产物为 DME。1,4-二氧六环为溶剂时,DMM 转化率为 51.09%,MMAc 质量选择性为 15.99%,产物 DMM<sub>2</sub> 选择性相对较高为 31.75%,产物乙醇酸甲酯(MG)为 16.92%。说明 DMM 在溶剂 1,4-二氧六环中,在 H<sub>2</sub>O 存在条件下,易于发生

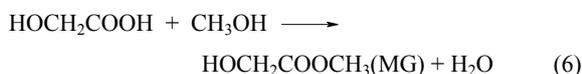
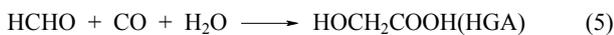
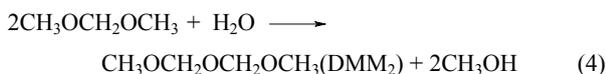
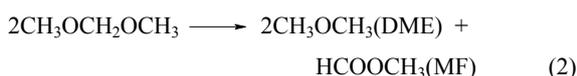
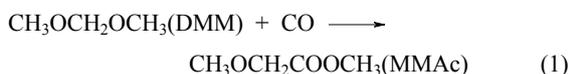
表 1 不同反应溶剂对 DMM 羰化反应结果的影响

Table 1 Effect of different solvents on DMM carbonylation reaction

Solvent	DMM conversion/ %	Selectivity/%						
		DME	MF	MeOH	DMM <sub>2</sub>	MMAc	MG	MMAc <sub>2</sub>
methylbenzene	13.87	57.33	25.13	10.80	2.42	2.16	1.09	1.39
1,4-dioxane	51.09	17.45	5.31	12.57	31.75	15.99	16.92	0.00
<i>n</i> -hexane	80.12	9.20	0.10	4.40	0	44.08	8.11	34.09
dichloromethane	87.43	11.93	3.85	3.77	0.26	46.70	15.52	17.98
sulfolane	98.70	10.53	1.65	4.77	0	71.91	11.11	0

Note: Reaction conditions 3 ml DMM, 30 ml solvent, 5 g D-009B, reaction temperature 110℃, reaction pressure 3.0 MPa CO at room temperature, reaction time 6 h.

醛基的游离和插入反应, 游离出的甲醛与 H<sub>2</sub>O 和 CO 发生羰化反应, 生成乙醇酸(HGA), HGA 又和 MeOH 发生酯化反应, 生成 MG, 见式(5)和式(6)。正己烷为溶剂时, DMM 转化率为 80.12%, 产物 MMAc 质量选择性为 44.08%, MG 为 8.11%, MMAc<sub>2</sub> 为 34.09%, 羰化产物(MMAc、MMAc<sub>2</sub> 以及 MG 均为羰化产物)质量选择性总和为 86.28%。可见, 正己烷溶剂利于羰化反应的进行, 同时产物中几乎没有 DMM<sub>2</sub> 生成也是很好的证明(DMM<sub>2</sub> 基本全部发生羰化反应, 生成 MMAc<sub>2</sub>)。二氯甲烷为溶剂时, DMM 转化率为 87.43%, 产物 MMAc 质量选择性为 46.70%, MG 为 15.52%, MMAc<sub>2</sub> 为 17.98%。可见, 二氯甲烷溶剂也利于羰化反应的进行。与正己烷溶剂相比, 二氯甲烷溶剂更易于促进 DMM 游离出甲醛, 因此产物中 MG 选择性高约 7.41%, 但 MMAc<sub>2</sub> 选择性低约 16%。环丁砜为溶剂时, DMM 几乎全部转化(98.70%), 并且 MMAc 选择性能够达到 71.91%, MG 选择性为 11.11%, 产物中其他副产物均较少 (低于 18%), 产物中未检测到 DMM<sub>2</sub> 和 MMAc<sub>2</sub> 生成。可见, 环丁砜极易促进 DMM 发生直接羰化反应, CO 溶解能力较强。相比其他溶剂, 环丁砜能有效抑制醛基游离以及插入反应, 保证反应原料 DMM 能最大限度发生羰化反应, 因此环丁砜是 DMM 发生羰化反应生成 MMAc 的优良溶剂。



### 2.3 不同类别固体酸对 DMM 羰化反应影响

分别采用 5 g 硅铝比为 6.1 的 H-Y 分子筛和 5 g 磺酸树脂 D-009B 为催化剂, 溶剂环丁砜, 反应温度 110℃, 室温下通入 3 MPa CO, 反应温度达到 110℃ 时釜内压力分别为 3.8 MPa 和 3.6 MPa, 反应时间 6 h。以 H-Y 为催化剂时, DMM 转化率仅为 39.52%, 产物分别为: 63.38% DME, 28.12% MeOH, 6.29% DMM<sub>2</sub> 以及 2.21% MMAc。与 2.1 节所述一致, 说明无论有无溶剂, 液相 DMM 主要在分子筛

微孔表面发生歧化反应, 生成大量 DME。而以 D-009B 为催化剂时, DMM 转化率为 98.70%, MMAc 选择性可达 71.91%。以上结果充分说明, 磺酸树脂类催化剂与分子筛相比, 更适合 DMM 发生液相羰化反应。

### 2.4 反应温度对 DMM 羰化反应影响

图 1(a)为以 DA-330 为催化剂, 室温下通入 2.5 MPa CO, 反应温度分别为 90、100、110、130 或 150℃, 达到反应温度时釜内压力分别为 3.2、3.2、3.2、3.4 和 3.6 MPa 时 DMM 转化率和 MMAc 选择性随时间变化结果。随着反应温度逐步升高, DMM 转化率逐渐增加, 当反应温度高于 110℃ 时, DMM 转化率均高于 90%, 当反应温度高于 130℃ 时, DMM 接近完全转化。当反应温度为 90℃ 时, 产物 MMAc 的选择性仅为 28.00%, 随着反应温度逐渐升高(90~110℃), MMAc 选择性逐渐增加, 110℃ 时, MMAc 选择性达到最大(47.26%), 继续提高反应温度(110~150℃), MMAc 的选择性逐渐下降, 150℃ 时, MMAc 选择性为 40.42%。

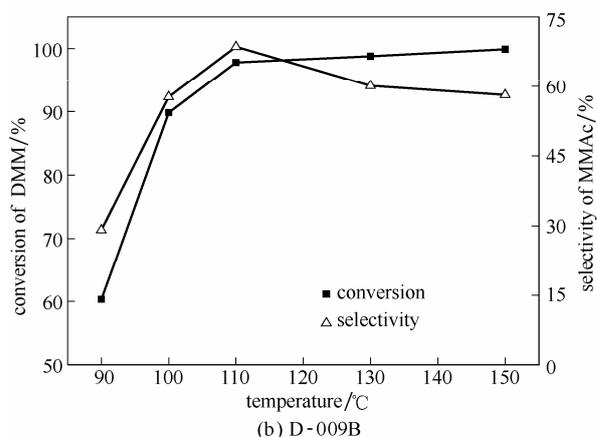
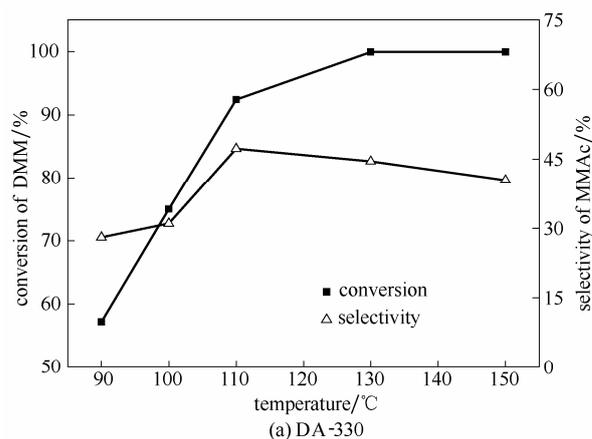


图 1 反应温度对不同树脂催化剂 DMM 羰化反应的影响  
Fig. 1 Effect of reaction temperature on DMM carbonylation for DA-330 and D-009B catalysts

当以 D-009B 为催化剂时, 反应结果如图 1(b) 所示, DMM 的转化率与各产物的选择性随反应温度变化趋势与 DA-330 催化剂基本一致。但采用 D-009B 时, 在相同反应温度, 产物 MMAc 选择性比 DA-330 高约 20%, 说明 D-009B 与 DA-330 相比, 在相同温度下有更强的定向羰化能力。

推测采用树脂类催化剂, 在低温和高温段 MMAc 选择性较低的原因是: 低温时, 催化剂羰化活性较低, 反应原料在少量  $H_2O$  (反应溶剂、原料 DMM 以及树脂催化剂中携带) 存在前提下, 更容易发生醛基游离和插入反应, 生成  $DMM_2$  和 MeOH。高温时, 游离出的甲醛(HCHO)在溶剂中移动速度更快, 增加分子间相互接触概率, 两个甲醛分子能够发生二聚反应, 生成 MF。歧化生成的 MF 在高温时又发生分解反应, 生成 MeOH 和 CO。随着反应温度升高, DMM 游离出甲醛能力增强, 而高温又容易导致游离出的甲醛与  $H_2O$  和 CO 发生羰基化反应生成 HGA, 之后又与 MeOH 发生酯化反应, 生成 MG。因此, MG 选择性随反应温度的升高而增加, 更多游离醛基被羰化消耗, 也是导致 MMAc 选择性降低的原因之一。

另外, 由于采用树脂类催化剂, 当反应温度过高时催化剂存在失活现象, 过高的温度会使催化剂内部 C—S 键断裂, 磺酸基团脱落。同时, 过高反应温度还容易使催化剂表面产生结焦, 生成的大分子或高分子产物聚积于催化剂表面酸中心, 阻碍反应物接近。过高温度还可能造成聚苯乙烯磺酸树脂催化剂内部孔道发生塌陷, 导致反应物无法接触到活性中心, 从而极大影响催化活性。因此, 在该反应条件下, 最佳反应温度为  $110^\circ C$ 。

## 2.5 反应压力对 DMM 羰化反应影响

以 DA-330 为催化剂时, 当室温下分别通入压力为 0.8、1.4、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0 或 5.0 MPa CO, 反应温度  $110^\circ C$  时釜内反应压力分别为 1.2、1.8、2.8、3.2、3.8、4.2、4.8 和 6.0 MPa, 图 2(a) 为 DMM 转化率和 MMAc 选择性随压力变化结果。当通入压力为 0.8 MPa 时, DMM 转化率为 78.40%, MMAc 选择性仅为 9.07%。随着反应压力升高(0.8~3.0 MPa), DMM 转化率逐渐增加(78.40%~94.10%), MMAc 选择性显著提高(9.07%~57.59%), 升高约 48.52%。继续增加反应压力(3.0~5.0 MPa), DMM 转化率增加缓慢(94.10%~99.90%), 同时 MMAc 选择性也提升缓慢(57.59%~61.00%)。

当以 D-009B 为催化剂时, 反应结果如图 2(b)

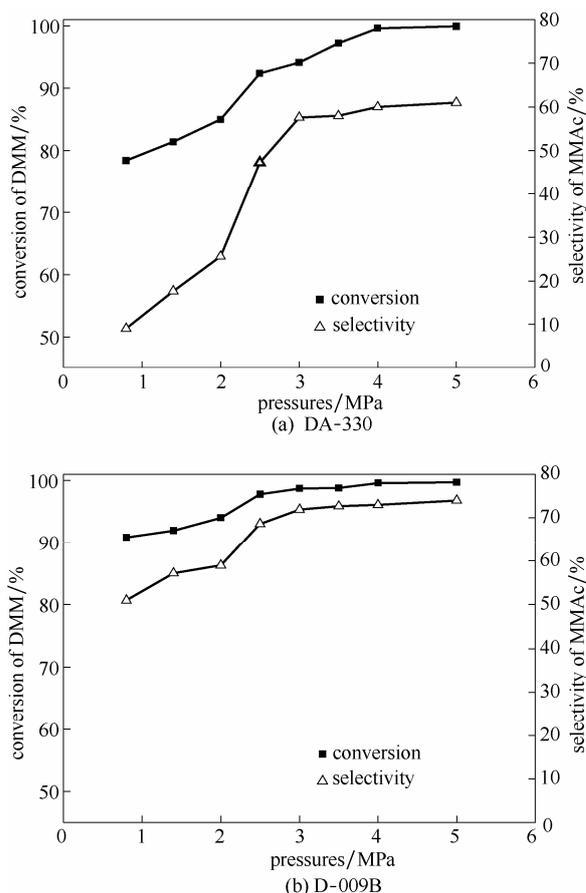


图 2 反应压力对不同树脂催化剂 DMM 羰化反应的影响  
Fig. 2 Effect of reaction pressures on DMM carbonylation for DA-330 and D-009B catalysts

所示, DMM 转化率和 MMAc 选择性变化趋势与 DA-330 基本一致, 即随着 CO 压力逐渐升高, DMM 转化率和 MMAc 选择性都随之增加。但使用 D-009B 时, 在相同反应压力条件下, 产物 MMAc 选择性比 DA-330 高约 15% 以上, 说明 D-009B 具有更好的 DMM 羰基化能力。在 CO 压力仅为 0.8 MPa 时, MMAc 选择性仍高于 50%, 说明即使较少量的 CO 溶解在环丁砜中, D-009B 仍能够促使 DMM 发生高效羰化反应。

DMM 转化率随反应压力增大而增加的原因是: 随着反应压力逐步提升, CO 在溶剂环丁砜中的溶解度逐渐增加, 即有更多的 CO 溶解在液相环丁砜中, 就使得催化剂的酸中心同时接触 DMM 和 CO 的概率增加, 所以反应原料 DMM 转化率随反应压力的增加而逐步提高。MMAc 选择性随反应压力增大而增加的原因是: 低压时, 由于溶解在环丁砜中的 CO 量较少, 在催化剂活性位接触的 CO 与 DMM 的比例较低, 导致 DMM 羰基化效率较低, 更多发生歧化反应。随着 CO 与酸中心接触概率增

大(即 CO 压力升高), 羰化效率显著提高, MMAc 选择性提升迅速。但初始反应压力高于 3.5 MPa 时, MMAc 选择性增加缓慢, 原因是高压时更有利于促进游离的甲醛发生羰基化反应, 导致 MG 选择性增加较快。部分醛基被消耗是导致 MMAc 在高压时选择性增加缓慢的主要原因。

### 2.6 反应时间对 DMM 羰化反应影响

图 3(a)为以 DA-330 为催化剂, 在室温下通入 3.5 MPa CO, 当反应温度达到 110℃时釜内压力为 4.2 MPa, 反应时间分别为 1、2、4、6 或 8 h 时, DMM 转化率和 MMAc、MeOH 以及 MG 选择性随反应时间变化的结果。随着反应时间增加(1~8 h), DMM 转化率逐渐增加, 当反应时间超过 4 h 时, DMM 转化率均高于 90%, 当反应时间 8 h 时, DMM 接近完全转化(99.9%)。1 h 时, MMAc 选择性仅为 28.20%, 随着反应时间增加(1~4 h), MMAc 选择性快速增长, 4 h 时, MMAc 选择性为 50.29%, 持续增加反应时间(4~8 h), MMAc 选择性增长相对缓慢, 8 h 时, MMAc 选择性达到最大值(58.56%)。

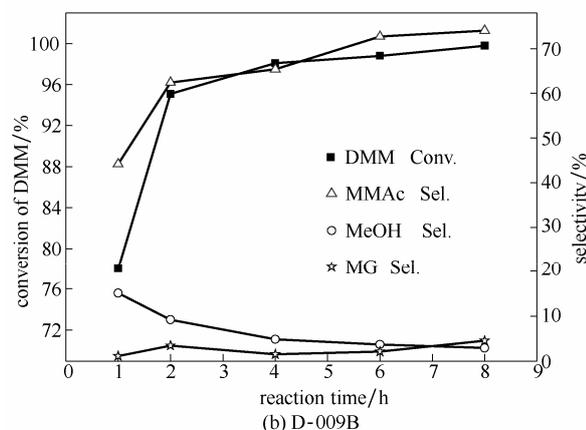
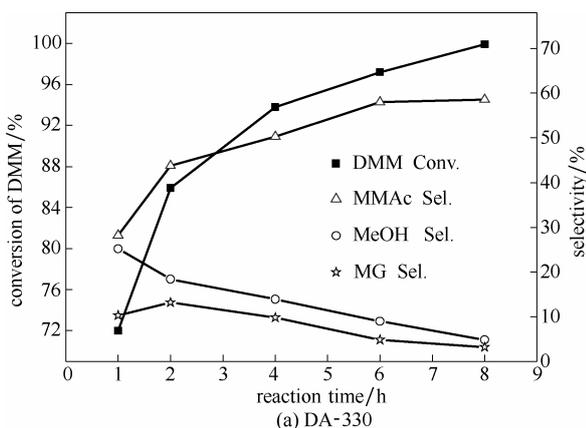


图 3 反应时间对不同树脂催化剂 DMM 羰基化反应的影响  
Fig. 3 Effect of reaction time on DMM carbonylation for DA-330 and D-009B catalysts

造成 MMAc 选择性在不同反应时间段变化的原因是: 反应时间较短时, DMM 转化率较低, DMM 更容易和溶剂中少量 H<sub>2</sub>O 发生可逆反应, 因此 MeOH 选择性较高(25.20%)。随着反应时间增加(从 1 h 至 8 h), 发生反应的 DMM 量逐渐增加, DMM 羰化反应不是可逆反应, 因此剩余 DMM 的量逐渐减少, 式(4)向逆方向进行, 产物中 MeOH 选择性随反应时间增长而减少(由 25.20%降至 4.80%), 参与直接羰化的 DMM 逐渐增加, 所以 MMAc 选择性随反应时间的增加而升高。

当以 D-009B 为催化剂时, 反应结果如图 3(b)所示, 随反应时间变化, D-009B 对 DMM 羰化反应影响与 DA-330 影响规律基本一致。但采用 D-009B 时, 在相同反应时间 MMAc 的选择性比 DA-330 高约 15%, 短时间反应(1~4 h), 以 D-009B 为催化剂时产物中 MeOH 的选择性要低于 DA-330(低约 10%), MG 的选择性要低于 DA-330(低约 10%)。MeOH 与 MG 的生成均需要 H<sub>2</sub>O 的参与, 由此推测 DA-330 相较于 D-009B 催化剂能够吸附更多的 H<sub>2</sub>O(包括物理吸附和化学吸附), 导致 H<sub>2</sub>O 参与的副反应更容易发生, 因此直接羰化能力相对较弱。

### 2.7 催化剂前处理对 DMM 羰化反应影响

图 4(a)为以 DA-330 为催化剂, 在室温下通入 3.5 MPa CO, 反应温度达 110℃时釜内压力为 4.2 MPa, 催化剂前处理条件分别为 90、110、120 或 130℃烘箱中鼓风干燥 6 h 时, DMM 转化率及 MMAc 选择性反应结果。随着前处理温度升高(90~120℃), DMM 转化率逐渐增加, 当前处理温度为 120℃时, DMM 转化率接近 100%。继续升高前处理温度至 150℃, DMM 转化率反而略有下降, MMAc 选择性的变化趋势和 DMM 转化率变化规律基本一致。

以不同前处理温度(90~130℃)处理的 DA-330 为催化剂, 各产物选择性如表 2 所示, 表 2 中经干燥后树脂催化剂剩余水含量计算公式为

$$\text{resin water content} = (0.5 m_{\text{resin}} - \Delta m) / m_{\text{resin}}$$

式中, 0.5m<sub>resin</sub> 表示生产厂家给出的树脂水含量约为树脂总质量的 50% (质量), Δm 表示经过烘箱不同温度干燥后树脂减少质量 (通过称重法测定)。

当催化剂前处理温度较低时, 树脂催化剂内仍然含有大量的水(包含物理吸附的水与化学吸附的结晶水), 认为影响产物选择性高低的关键就是体系中水含量的多少。首先, 反应过程中水可以和磺酸树脂 B 酸位上 H<sup>+</sup>相互作用(氢键), 显著降低催化剂

表 2 DA-330 催化剂不同前处理温度对 DMM 羰化反应结果的影响

Table 2 Influence of different drying temperatures on DMM carbonylation

Drying temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Resin water content/(mass)	DMM conversion/%	Selectivity/%							
			DME	MF	MeOH	DMM <sub>2</sub>	MMAc	MG	MMAc <sub>2</sub>	
90	10.14	74.0	24.4	16.3	28.0	14.2	9.4	6.2	1.5	
110	3.47	95.0	19.6	13.1	13.8	7.0	41.0	5.0	0.5	
120	0.94	97.2	15.1	12.1	9.0	1.0	58.0	4.8	0.0	
130	0.36	96.5	23.3	23.7	1.3	0.0	46.0	3.7	2.0	

Note: Reaction condition 3 ml DMM, 30 ml sulfolane, 5 g DA-330, reaction temperature  $110^{\circ}\text{C}$ , reaction pressure 3.5 MPa CO at room temperature, reaction time 6 h.

活性, 因此催化剂前处理温度较低时( $90^{\circ}\text{C}$ ), 树脂中水含量 10.14%(质量), DMM 转化率仅为 74.0%。其次, 水含量越多越容易与 DMM 反应, 生成 DMM<sub>2</sub> 和 MeOH。DMM 羰化反应和 DMM 与 H<sub>2</sub>O 反应是竞争反应, H<sub>2</sub>O 含量越高越不利于羰化反应进行, 所以催化剂前处理温度越低( $90^{\circ}\text{C}$ ), 产物 MMAc 选择性越低 (9.4%), 产物 DMM<sub>2</sub>(14.2%) 和 MeOH(28.0%)选择性相对较高。同时, H<sub>2</sub>O 含量的多少还显著影响产物 MG 的生成, 因为随着体系中 H<sub>2</sub>O 含量增加能够促进 DMM 游离出更多的甲醛,

而甲醛与 H<sub>2</sub>O 和 CO 发生羰基化反应生成 HGA, HGA 又与 MeOH 反应生成 MG 和 H<sub>2</sub>O, 因此催化剂前处理温度越低, 产物 MG 选择性相对越高。而当催化剂前处理温度过高时(高于  $130^{\circ}\text{C}$ ), 虽然绝大部分吸附的水能够从树脂中脱附出去(树脂中水含量仅 0.36%), 但过高的前处理温度容易使树脂催化剂表面烧结失活, 导致羰化能力下降, 因此采用高温处理的树脂催化剂, MMAc 选择性显著下降。

如图 4(b)所示, 随着催化剂前处理温度变化, D-009B 对 DMM 羰化反应结果的影响与 DA-330 影响规律基本相同。使用 D-009B 催化剂时, 前处理温度高于  $100^{\circ}\text{C}$  时, MMAc 选择性均高于 DA-330 催化剂(高 15%~20%),  $120^{\circ}\text{C}$  为两种磺酸树脂最佳前处理温度。

### 3 结 论

本文系统研究了液相 DMM 羰基化反应过程中诸多因素如溶剂种类、不同磺酸树脂催化剂、反应温度、压力、反应时间、催化剂前处理等因素对 DMM 转化率以及产物 MMAc 选择性的影响, 结论如下。

(1) 溶剂环丁砜能显著增加 CO 在液相体系中的浓度, 并能有效抑制醛基游离, 保证反应原料 DMM 最大限度地发生羰化反应。

(2) 在液相反应中, 树脂催化剂比分子筛具有更强的羰化能力, DMM 在分子筛微孔表面更易发生歧化反应。

(3) DMM 转化率随着反应温度、压力、时间增加而增大; MMAc 选择性随着反应温度的增加呈先增加后减小趋势, 随反应时间和压力增加而增大。

(4) 随着催化剂前处理温度升高, 树脂催化剂中吸附的水含量逐渐减少, 但高温会导致催化剂孔道塌陷、表面结焦等。因此, DMM 转化率和 MMAc 选择性都呈现先增加后减小的趋势。

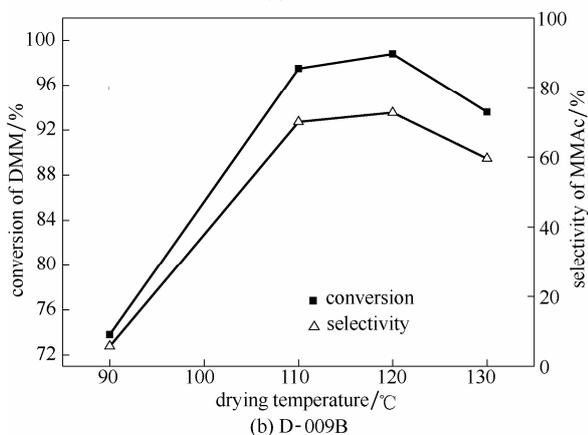
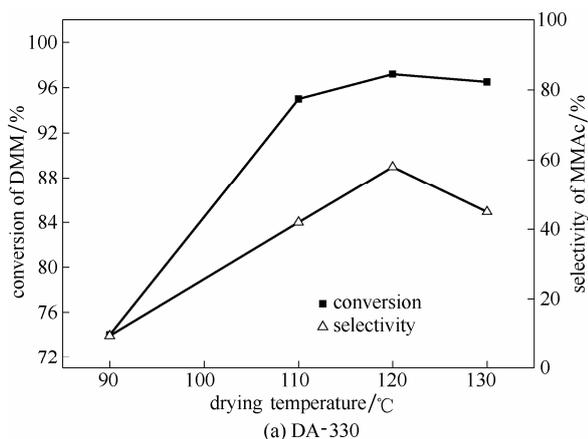


图 4 不同催化剂前处理温度对 DMM 羰化反应的影响

Fig. 4 Effect of pretreatment temperature on DMM carbonylation for DA-330 and D-009B catalysts

(5) 液相 DMM 碳化反应过程中会发生多个复杂副反应, 如 DMM 发生自身歧化反应生成 DME 和 MF, MF 发生分解反应生成 MeOH 和 CO, DMM 与 H<sub>2</sub>O 生成 DMM<sub>2</sub> 和 MeOH, MeOH 发生脱水反应生成 DME, 液相 DMM 游离出甲醛, 甲醛和 DMM<sub>2</sub> 分别发生碳化反应生成 HGA 和 MMac<sub>2</sub>, HGA 又和 MeOH 发生酯化反应生成 MG 和 H<sub>2</sub>O 等。

## References

- [1] BALKENHOHL F, DITRICH K, HAUER B, *et al.* Optically active amines *via* lipase-catalyzed methoxyacetylation[J]. *Journal Fur Praktische Chemie-practical Applications and Applied Chemistry*, 1997, **339**(4): 381-384.
- [2] BERTY J M. Ethylene oxide synthesis[J]. *Applied Industrial Catalysis*, 1983, (1): 207-236.
- [3] YUE H R, ZHAO Y J, GONG J L, *et al.* Ethylene glycol: properties, synthesis, and applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, **41**(11): 4218-4244.
- [4] 李玉芳, 伍小明. 国内外乙二醇生产技术进展[J]. *中国石油和化工*, 2004, (12): 17-19.  
LI Y F, WU X M. Progress in ethylene glycol production technology at home and abroad[J]. *China Petroleum and Chemical Industries*, 2004, (12): 17-19.
- [5] LI B, BAI S Y, WANG X F, *et al.* Hydration of epoxides on [Co<sup>III</sup>(salen)] encapsulated in silica-based nanoreactors[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, **51**(46): 11517-11521.
- [6] SUN Y, WANG H, SHEN J H, *et al.* Highly effective synthesis of methyl glycolate with heteropolyacids as catalysts[J]. *Catalysis Communications*, 2009, **10**(5): 678-681.
- [7] CELIK F E, LAWRENCE H, BELL A T. Synthesis of precursors to ethylene glycol from formaldehyde and methyl formate catalyzed by heteropoly acids[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2008, **288**(1): 87-96.
- [8] KIM Y G, LEE J S, LEE K H. Catalytic carbonylation for the synthesis of chemical intermediates[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 1998, **24**(2): 197-211.
- [9] LARSON A T. Process for the preparation of glycolic acid: US2153064[P]. 1939-04-04.
- [10] BARRI S A I, CHADWICK D. Carbonylation of formaldehyde with zeolite catalysts[J]. *Catalysis Letters*, 2011, **141**(6): 749-753.
- [11] 周建飞, 刘晓勤, 刘定华. 草酸酯法由合成气制备乙二醇技术研究进展[J]. *化工进展*, 2009, **28**(1): 47-50.
- ZHOU J F, LIU X Q, LIU D H. Progress and perspective of synthesis of ethylene glycol from syngas *via* oxalate[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2009, **28**(1): 47-50.
- [12] ZHAO Y J, LI S M, WANG Y, *et al.* Efficient tuning of surface copper species of Cu/SiO<sub>2</sub> catalyst for hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol[J]. *Chemical Engineering Journal*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.12.027>.
- [13] 徐志珍, 潘鹤林. 甲氧基乙酸甲酯合成工艺研究[J]. *上海化工*, 2002, (7): 14-15.  
XU Z Z, PAN H L. A study on synthetic process of methyl methoxyacetate[J]. *Shanghai Chemical Industry*, 2002, (7): 14-15.
- [14] 聂俊琦, 李雄, 王亦鸣, 等. 一种甲氧基乙酸的制备方法: 104892390[P]. 2015-09-09.  
NIE J Q, LI X, WANG Y M, *et al.* Method for preparation of methoxyacetic acid: 104892390[P]. 2015-09-09.
- [15] 沈鑫权, 刘洪忠, 高志贤, 等. 甲缩醛与甲酸偶联合成甲氧基乙酸甲酯[J]. *天然气化工*, 2012, (6): 37-39.  
SHEN X Q, LIU H Z, GAO Z X, *et al.* Synthesis of methyl methoxy acetate from methylal and formic acid[J]. *Natural Gas Chemical Industry*, 2012, (6): 37-39.
- [16] HE D H, HUANG W G, LIU J Y, *et al.* The activity of H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> for the coupling of formaldehyde and methyl formate to methyl glycolate and methyl methoxy acetate[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1999, **145**(1/2): 335-338.
- [17] HUANG W G, HE D H, LIU J Y, *et al.* Catalytic condensation of formaldehyde and methyl formate over 12-tungstosilicic compounds[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2000, **199**(1): 93-98.
- [18] CELIK F E, KIM T J, BELL A T. Vapor-phase carbonylation of dimethoxymethane over H-Faujasite[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, **48**(26): 4813-4815.
- [19] CELIK F E, KIM T, BELL A T, *et al.* An investigation into the mechanism and kinetics of dimethoxymethane carbonylation over FAU and MFI zeolites[J]. *Journal of Catalysis*, 2010, **274**(2): 150-162.
- [20] SHAPOVALOV V, BELL A T. Theoretical study of zeolite-catalyzed dimethoxymethane carbonylation to methyl methoxyacetate[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**(41): 17753-17760.
- [21] CELIK F E, KIM T J, BELL A T. Effect of zeolite framework type and Si/Al ratio on dimethoxymethane carbonylation[J]. *Journal of Catalysis*, 2010, **270**(1): 185-195.
- [22] LIU S P, ZHU W L, SHI L, *et al.* A highly efficient Nafion-H catalyst for vapour phase carbonylation of dimethoxymethane[J]. *Royal Society of Chemistry Advances*, 2014, **4**(77): 40999-41002.