

文章编号: 1001-3555(2007)03-0224-05

酸催化三聚甲醛与甲酸甲酯偶联反应过程的分析

王克冰^{1,2}, 姚洁¹, 王越¹, 王公应^{1*}

(1. 中国科学院成都有机化学研究所, 四川 成都 610041; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 以硫酸为催化剂, 研究了三聚甲醛与甲酸甲酯偶联合成乙醇酸甲酯和甲氧基乙酸甲酯的反应中, 催化剂浓度、原料配比、反应温度、反应时间等条件对反应过程的影响, 通过对产物收率和系统压力变化的分析, 并结合与其它不同酸强度催化剂的对比, 得到甲醛的活化是偶联反应的速率控制步骤, 催化剂的酸强度决定其对甲醛的活化能力, 是影响偶联反应的主要因素。

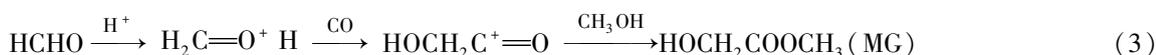
关键词: 三聚甲醛; 甲酸甲酯; 乙醇酸甲酯; 甲氧基乙酸甲酯; 偶联反应

中图分类号: O643.32 **文献标识码:** A

甲醛(FA)和甲酸甲酯(MF)是天然气和煤化工的重要化学品, 其下游产物的开发和应用正日益引起人们的重视^[1, 2]。在酸催化剂作用下甲醛和甲酸甲酯偶联合成乙醇酸甲酯(MG)和甲氧基乙酸甲酯(MMAc)是很有价值的研究方向, MG可用于制造丙二酸甲酯、甘氨酸、甘醇酸等^[3], 目前国内尚无生产MG的厂家; MMAc可用于手性胺类化合物的动力学拆分、合成维生素B和黄胺-5-嘧啶等^[4]。特别是MG和MMAc经加氢或水解加氢制备乙二醇(EG), 为非石油路线生产乙二醇的主要途径之

一^[5, 6]。因此, 开展甲醛和甲酸甲酯偶联反应的研究, 对充分利用我国丰富的煤和天然气, 节约石油资源, 促进C1化学的发展具有重要意义。

有关三聚甲醛和甲酸甲酯偶联制备乙醇酸甲酯和甲氧基乙酸甲酯的文献报道还很少, 在反应机理方面普遍认为反应分三步进行^[7]: (1)甲酸甲酯分解产生CO和甲醇; (2)甲醛羰基化、甲缩醛羰基化形成乙醇酸甲酯和甲氧基乙酸甲酯; (3)产物间的部分聚合。其主反应的反应过程如下:



产物间的部分聚合形成的副产物主要有 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{COOCH}_2\text{COOCH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{OOCCH}_2\text{OCH}_2\text{COOCH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{OOCCH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{COOCH}_3$ 等^[8]。本工作以硫酸为催化剂, MG和MMAc为目标产物, 研究了不同反应条件下MG和MMAc收率和系统压力的变化, 并结合与其它不同酸强度催化剂的对比, 对反应过程中的现象和规律进行了系统地阐述。

1 实验部分

1.1 试剂

三聚甲醛(原料单体甲醛的来源): 分析纯, 成都科龙化工试剂厂; 甲酸甲酯: 化学纯, 国药集团上海化学试剂公司; 硫酸: 分析纯, 广东光华化学厂有限公司; 三氟甲烷磺酸: 分析纯, 爱斯特(成

收稿日期: 2006-06-29; 修回日期: 2006-08-17.

作者简介: 王克冰, 男, 生于1962年, 博士研究生, 副教授. Tel: 028-85250005; E-mail: wkb0803@163.com.

1) 通讯联系人, Tel: 028-85215405; E-mail: gywang@cioc.ac.cn.

都)医药技术有限公司;一水合硫酸氢钠:分析纯,重庆北碚化学试剂厂,样品使用前在 150 °C 处理 8 h;硫酸氢钾:分析纯,成都科龙化工试剂厂.

1.2 偶联反应

偶联反应在 GS-0.25 型高压反应釜(威海化工器材有限公司制造)中进行,间歇式操作.按计量称取一定量的三聚甲醛、甲酸甲酯和催化剂,依次投入到反应釜中,密封,固定搅拌速率为 400r/min,反应在一定的温度和时间下进行,反应结束后,将反应釜冷却到室温,卸压,取产物液分析.

1.3 产物分析

反应产物用岛津 GC-14B 气相色谱仪分析, N2000 色谱数据工作站(浙江大学智能信息工程研究所)氮气作载气,氢火焰(FID)检测器, SUPELCO 负载 SE-30 毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm),汽化室温度 250 °C,检测室温度 250 °C,柱温采用程序升温,初始温度 100 °C,停留 3 min,以 30 °C/min 的速率升温至 250 °C,停留 2 min,内标法定量,内标物为乙酰丙酮.催化剂活性以产物收率,即乙醇酸甲酯或甲氧基乙酸甲酯的摩尔生成量与甲醛的摩尔投料量之比测定,即:

$$Y_{MG} = n(MG)/n(FA) \times 100\% ; Y_{MMAc} = n(MMAc)/n(FA) \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 催化剂浓度对偶联反应的影响

室温下将一定量的三聚甲醛加入到甲酸甲酯中,得到透明的溶液,表明三聚甲醛易溶于甲酸甲酯,将此溶液加热至 110 °C 并保持一定时间,得到的仍是透明的溶液,色谱分析组分为三聚甲醛和甲酸甲酯,表明在没有催化剂存在时,三聚甲醛和甲酸甲酯之间无化学反应发生.将少量硫酸(硫酸为总原料的质量分数 1%)加入到三聚甲醛和甲酸甲酯组成的溶液中,升温至 50 °C 左右时,在釜盖上和溶液中均出现白色固体,经测试该固体不溶于醇类溶剂,与浓硫酸接触时分解出甲醛气体并有水生成,溶液在低温久置后,析出更多的固体,根据体系内的组成和现象判断固体应为多聚甲醛,同时色谱分析溶液中还有一定量的三聚甲醛,可以推断由于催化剂浓度低,仅部分三聚甲醛解聚为甲醛,其中一部分甲醛以气体形式从液相中逸出,并在釜盖上发生缩聚生成多聚甲醛,溶液中的甲醛同样缩聚成多聚甲醛;加大硫酸的用量(硫酸为总原料的质

量分数 20%),在升温过程中则无多聚甲醛出现,溶液中也无三聚甲醛.上述现象表明,只有反应体系中 H^+ 质子浓度达到一定时,三聚甲醛解聚为甲醛,同时甲醛在溶液中充分形成 $H_2C=O^+H$ 和 $CH_3OCH_2^+$ 过渡态的反应才能有效进行,避免了甲醛向多聚甲醛的转化.以硫酸为催化剂时催化剂浓度对反应的影响如图 1.

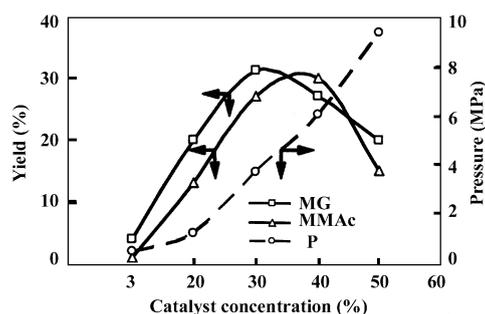


图 1 催化剂浓度对反应的影响

Fig. 1 Effect of concentration of catalyst on the reaction

Concentration of catalyst: Mass fraction of the catalyst to total feedstock

Reaction conditions: molar ratio of FA/MF: 0.65, temperature: 110 °C, time: 2.5 h

由图 1 可见,随着催化剂浓度的提高,系统压力持续增大,表明甲酸甲酯的分解量增加,由于气相中的主要组分为 $CO^{[9]}$,系统压力对应于气相中 CO 的含量.催化剂浓度为 3% 时,釜内出现大量的多聚甲醛,亦即一定量的三聚甲醛未参与偶联反应,导致收率很低;在催化剂浓度 3% ~ 30% 范围内, MG 和 MMAc 的收率均随着催化剂浓度的提高而增加,这是因为反应体系内 H^+ 质子浓度的增大,甲醛形成 $H_2C=O^+H$ 和 $CH_3OCH_2^+$ 过渡态的量增加,同时甲酸甲酯的分解速度加快,气相 CO 的分压增高,液相甲醇的浓度增大,使羰化反应(3)和(4)的速度增加;催化剂浓度大于 40% 时, MG 和 MMAc 的收率均呈单调下降趋势,表明在“过高”的 H^+ 质子浓度下,加剧了副反应即产物间的部分聚合反应.

2.2 原料比对偶联反应的影响

在一定的催化剂用量下,固定甲酸甲酯的量,改变三聚甲醛的加入量来调整进料配比,反应结果见图 2.

由图 2 可见,在操作条件下,提高原料配比,反应体系内催化剂和甲酸甲酯的浓度降低,导致甲酸甲酯的分解量减少,系统压力持续下降.在原料

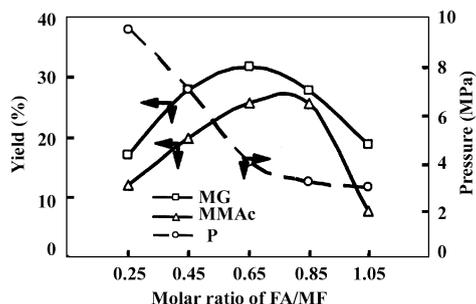


图2 原料比对反应的影响

Fig. 2 Effect of molar ratio of FA/MF on the reaction

Amount of catalyst was 40g in every reaction

Reaction conditions: Temperature: 110 °C, time: 2.5 h

配比低于0.65时, 尽管随着原料配比的提高, 系统压力下降, 这对反应是不利的, 但产物收率却呈上升趋势, 这是由于在较低的原料配比时, 催化剂浓度较高, 促进了更多的副反应发生; 在原料配比为0.65时, 产物收率有极大值; 原料配比大于0.65时, 催化剂浓度变低, 甲醛形成 $\text{H}_2\text{C}=\text{O}^+\text{H}$ 和 $\text{CH}_3\text{OCH}_2^+$ 过渡态的量减少, 同时系统压力变低, 产物收率呈单调下降. 上述现象表明, 在其它条件不变的情况下, 催化剂浓度与原料配比有一定的对应关系, 在最佳原料配比时, 催化剂分解甲酸甲酯产生适宜的系统压力, 同时促进 $\text{HOCH}_2\text{C}^+=\text{O}$ 和 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{C}^+=\text{O}$ 向主反应的方向进行, 按反应式计量, 此时甲酸甲酯是过量的, 由于CO在甲酸甲酯中有很好的溶解性^[10], 过量的甲酸甲酯起到溶剂的作用, 因而得到高的产物收率.

2.3 反应温度对偶联反应的影响

反应温度对偶联反应的影响见图3. 由图3可

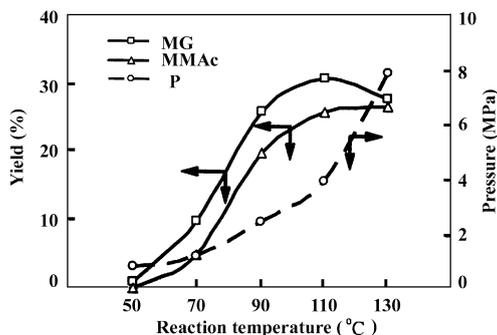


图3 反应温度对反应的影响

Fig. 3 Effect of reaction temperature on the reaction

Mass fraction of the catalyst to total feedstock: 30%

Reaction conditions: Molar ratio of FA/MF: 0.65, time: 2.5 h
见, 随着反应温度的升高, 系统压力持续增大, 表明提高温度会增强催化剂分解甲酸甲酯的能力. 在

反应温度为50 °C时, 反应体系内出现大量多聚甲醛, 产物收率很低. 与图1的情况对比, 尽管催化剂浓度从3%增加到30%, 但由于反应温度从110 °C降低到50 °C, 同样发生三聚甲醛向多聚甲醛的转化, 表明温度对催化剂解聚三聚甲醛也起重要作用. 反应温度在50 °C ~ 110 °C区间内, 产物收率随反应温度的提高及系统压力的增大而增大, 提高温度使反应物分子和催化剂 H^+ 质子的运动速率加快, 相互碰撞的机会增大, $\text{H}_2\text{C}=\text{O}^+\text{H}$ 和 $\text{CH}_3\text{OCH}_2^+$ 过渡态与CO的反应速率增加; 反应温度高于110 °C时, 总收率($Y_{\text{MG}} + Y_{\text{MMAc}}$)降低, 表明在过高的反应温度下, 发生了更多的副反应.

2.4 反应时间对对偶联反应的影响

反应时间对偶联反应的影响如图4. 由图4可

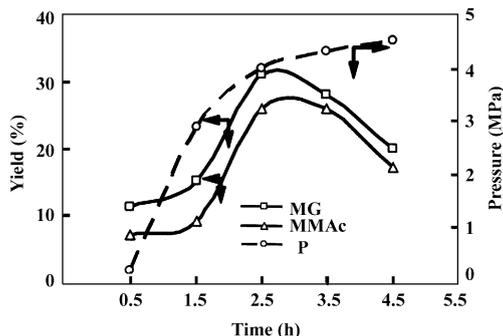


图4 反应时间对反应的影响

Fig. 4 Effect of reaction time on the reaction

Mass fraction of the catalyst to total feedstock: 30%

Reaction conditions: Molar ratio of FA/MF:

0.65, temperature: 110 °C

见, 随着反应时间的增加, 产物收率出现极大值, 系统压力由增大很快到逐渐趋缓. 在偶联反应初期, 气相中CO的分压较小, 甲酸甲酯的分解速率很快, 系统压力急剧增大, 反应体系内以甲酸甲酯的分解反应为主, 但由于气相CO的分压较低, 偶联反应速率较慢, 产物收率增加较缓慢; 反应时间1.5 h后, 系统压力增大到3 MPa, 反应速率迅速提高, 产物收率增加很快; 反应时间2.5 h后, 系统压力的增加趋缓, 甲酸甲酯的分解反应接近平衡, 产物收率呈下降趋势, 说明反应体系内有副反应发生.

2.5 系统压力对反应的影响

与其它羰基化反应不同, 该偶联反应的CO来源于原料之一甲酸甲酯的分解, 偶联反应又要消耗CO, 因此在反应体系内, CO涉及到两类反应, 系统瞬时压力显示甲酸甲酯的分解对CO的增加与反

应对 CO 的消耗的动态平衡. 反应条件如催化剂浓度、原料配比、反应温度、反应时间等的改变, 均影响系统压力的变化. 杜碧林等^[11]通过在偶联反应体系中添加羰基铜、羰基银等有助于溶解气相 CO 的金属羰基化合物, 能显著提高产物收率和明显降低系统压力, 可以推断参与反应的 CO 来自于溶液中, 即溶解在溶液中的 CO 与催化剂及 $\text{H}_2\text{C}=\text{O}+\text{H}$ 和 $\text{CH}_3\text{OCH}_2^+$ 接触达到羰基化反应的目的. 在一定温度和压力下, CO 在液相中的溶解度是一定的, 提高系统压力对增大 CO 在液相中的溶解度是有利的. 由图 4 可以看到, 在反应后期, 系统压力增大缓慢, CO 在溶液中的溶解度接近饱和, 亦

即溶液中 CO 的量基本恒定, 但产物收率降低速率很快, 可以推断副反应的发生不是源于 CO 的参与, 即压力不是影响副反应的主要原因. 在一定的范围内, 增大催化剂浓度、提高反应温度、延长反应时间等都会促进原料甲醛的活化, 这对反应是有利的, 但又会造成甲酸甲酯的“过量”分解, 导致很高的系统压力.

2.6 不同催化剂对反应的影响

比较了硫酸、三氟甲烷磺酸、硫酸氢钠和硫酸氢钾四种酸催化剂对该偶联反应的催化性能, 各反应均为最佳反应活性时的反应结果, 见表 1.

4 种催化剂的酸性强弱顺序为: $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H} >$

表 1 不同催化剂的反应结果

Table 1 Results of the reaction on different catalysts

Catalysts	Catalyst amount (%) ^a	Reaction temperature (°C)	Reaction time (h)	Yields (% mol)			Ending pressure of the system (MPa)
				MG	MMAc	MG + MMAc	
$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$	10.0	110	2.0	32.00	42.72	74.72	2.5
H_2SO_4	30.0	110	2.5	31.21	26.72	57.93	4.0
NaHSO_4	45.0	160	3.5	25.21	15.29	40.50	9.0
KHSO_4	50.0	170	4.0	6.45	1.20	6.65	9.2

a. Mass ratio of the corresponding catalyst to total feedstock; Reaction conditions: molar ratio (FA/MF): 0.65

$\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{NaHSO}_4 > \text{KHSO}_4$. 从表 1 可以看到, 催化剂的酸性越强, 则用量越少、反应温度越低、达到反应平衡的时间越短、收率越高, 同时系统压力也低, 表明催化剂的酸性质是对反应过程和活性起关键作用. 实验过程中发现, 以酸性相对较弱的硫酸氢钠为催化剂时, 在低于 140 °C 时, 活性很低, 反应体系内有一定量的原料三聚甲醛尚未参与反应, 即使加大催化剂用量也难以解决该问题, 与硫酸相比较, 表明酸性较弱的催化剂解聚三聚甲醛及活化甲醛的温度较高; 在 160 °C 以上, 催化剂用量少浓度低时, 也存在不能有效活化甲醛的情况, 催化剂用量大时, 甲酸甲酯的分解量增加, 系统压力很高, 但活性仍较低; 硫酸氢钾的酸性最弱, 用量最大, 反应温度及系统压力最高, 但活性最低. 在一定的反应条件下, 弱酸性催化剂也具有强的分解甲酸甲酯的能力, 却显示很低的活性, 表明提高气相 CO 的浓度对反应活性的提高不是关键的. 可以推断强酸性催化剂的高活性, 是由于其对甲醛具有强的活化能力, 可使反应在较低的温度下进行, 系统压力也较低, 减少了副反应的发生; 反之弱酸性催化剂活性低, 是由于其对甲醛的活化能力弱, 反应需在高温下进行, 系统压力很高, 增加了副反应的发生. 因此, 催化剂对甲醛的活化能力是催化剂

活性不同的原因所在, 是决定偶联反应的关键因素.

3 结 论

三聚甲醛与甲酸甲酯偶联合成乙醇酸甲酯和甲氧基乙酸甲酯的反应中, 甲醛的活化是偶联反应的速率控制步骤, 催化剂的酸强度决定其解聚三聚甲醛及对甲醛的活化能力, 是影响偶联反应的主要因素.

参考文献:

- [1] Lee J S, Kim J C, Kim Y C. *Appl. Catal.* [J], 1990, **57** (1): 1 ~ 30
- [2] Yang Zhong-chun(杨仲春). *Formaldehyde and methanol* (甲醛与甲醇)[J], 2003, **6**: 12 ~ 18
- [3] Qi Wei-dong(杞卫东), Li Zhi-feng(李志锋), Chen Li-ang(陈 樑). *Yunnan Chemical Industry* (云南化工)[J], 2002, **29**(4): 33 ~ 35
- [4] Xu Zhizhen(徐志珍), Pan He-lin(潘鹤林). *Shanghai Chemical Industry*(上海化工)[J], 2002, **27**(7): 14 ~ 15
- [5] Wang Ke-bing(王克冰), Wang Gong-ying(王公应). *Modern Chemical Industry* (现代化工)[J], 2005, **25** (supplement): 47 ~ 52

- [6] Lee S Y, Kim J C, Lee J S, *et al.* *Ind. Eng. Chem. Res.* [J], 1993, **32**(2): 253 ~ 259
- [7] Du Bi-lin(杜碧林), Chu Wei(储伟), Yu Zuo-long(于作龙). *Natural Gas Chemical Industry*(天然气化工) [J], 1998, **23**(5): 20 ~ 35
- [8] Chen Dong-liang(陈栋梁), Qu Mei-zhen(瞿美臻), Bai Xin-yu(白宇新), *et al.* *Petroleum and Natural Gas Chemical Industry*(石油与天然气化工) [J], 2001, **31**(2): 55 ~ 60 [9] Li Zhi-feng(李志峰), Chen Liang(陈樑), Chen Yun-hua(陈云华), *et al.* *Natural Gas Chemical Industry*(天然气化工) [J], 2003, **28**(6): 9 ~ 11
- [10] Bai Liang(白亮), Zhao Yu-long(赵玉龙), Zhong Bing(钟炳), *et al.* *Acta Fuel Chemistry*(燃料化学学报) [J], 1996, **24**(6), 544 ~ 547
- [11] Du Bi-lin(杜碧林), Chu Wei(储伟), Yu Zuo-long(于作龙). *Natural Gas Chemical Industry*(天然气化工) [J], 1998, **23**(3): 34 ~ 36

Analysis of Process for the Coupling Reaction of Trioxane and Methyl Formate with Acid Catalyst

WANG Ke-bing^{1,2}, YAO Jie¹, WANG Yue¹, WANG Gong-ying¹

(1. *Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu Sichuan 610041, China;*

2. *Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)*

Abstract: The effect of different reaction conditions, such as catalyst concentration, molar ratio of reactants, reaction temperature, reaction time, on the coupling reaction of trioxane and methyl formate synthesizing methyl glycolate and methyl methoxy acetate using sulfuric acid as catalyst has been studied. Through the analysis for the yield of products and system pressure, and comparison with other different acidity catalysts, we considered that the activation of formaldehyde was the control step of reaction rate to the reaction, the acidity of catalyst decided its activation ability to formaldehyde, which was the major effect factor to the reaction.

Key words: Trioxane; Methyl formate; Methyl glycolate; Methyl methoxy acetate; Coupling reaction