

# 连续反应精制二乙氧基甲烷

顾正桂, 职慧珍, 毛梅芳, 林 军

(南京师范大学 化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097)

[摘要] 在前人研究的基础上, 提出以乙醇、甲醛为原料, 采用固体酸(苯磺酸)作催化剂, 研究各种因素对合成二乙氧基甲烷反应过程的影响, 在催化剂用量、原料配比、反应时间、搅拌速度一定的条件下, 首先考察反应温度对合成过程的影响, 选择适宜的反应温度; 其次考察其它因素对反应过程的影响, 通过研究确定二乙氧基甲烷合成过程的工艺参数; 在其它条件不变的情况下, 与浓盐酸催化法进行比较; 通过系统的研究为进一步研究和工业化试验提供条件。

[关键词] 二乙氧基甲烷, 催化剂, 反应时间, 搅拌速度, 反应温度, 原料配比, 合成

[中图分类号] TQ203.7, [文献标识码] B, [文章编号] 1672-1292(2004)02-0008-03

## 0 引言

二乙氧基甲烷(DEM)在工业中有广泛的应用, 不仅可作为有机合成中的溶剂<sup>[1,2]</sup>、电池中的溶剂、燃料添加剂等, 还可以作为有机反应的试剂<sup>[3,4]</sup>。由于 DEM 具有沸点适中、不易氧化、毒性小等优点, 可以作为有机反应、分裂、稀释等的溶剂, 替代一些常用溶剂如氢呋喃(THF)、乙酸乙酯(EtOAc)和二氯甲烷(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)等; 由于 DEM 的粘度低, 可用于低温反应及其它粘度大的反应中, 使反应后处理简单; DEM 还可以用作烷基化、酰基化、有机锂反应及 Grignard 反应和氧化反应的溶剂。此外, DEM 作为醇、酚和胺的乙氧甲基化试剂是无毒无害的, 作为甲醛的替代物(代替甲醛水溶液)可使反应更安全、含水易处理; DEM 还可用作橡胶、塑料的低挥发性抗氧化剂; 苯氨基甲酸酯在过量酸催化下与 DEM 反应, 可制得二苯氨基甲酸酯, 还可利用 DEM 一步合成二氢异黄酮衍生物; DEM 与一氧化碳、乙炔酮作用分别制得 2-乙氧基醋酸酯和 3-乙氧基丙酸酯; 等等。综上所述, DEM 具有许多优良的性质, 其应用领域相当广泛。目前, 我国关于 DEM 的研究报道较少, DEM 的来源主要是氯霉素副产品法。因此, 加强开发 DEM 的生产和应用具有十分重要的意义。据文献<sup>[5]</sup>报道, DEM 的合成方法主要有二氯甲烷法、二甲亚砷法、氯化钙法、酸催化法及氯霉素副产品法。在上述方法中, 二氯甲烷法和二甲亚砷法均因催化剂对酸不稳定或得率低而受到限制; 氯化钙法因反应时间长, 后处理困难, 亦不利于工业化生产。目前普遍采用氯霉素副产品法和酸催化法, 氯霉素副产品法因产量有限, 不利于规模化发

展; 酸催化法操作简单, 反应时间短, 是制备 DEM 的较理想方法, 但因采用无机酸作催化剂, 合成过程产生的废液处理不便, 易造成环境污染等问题。本文在前面研究<sup>[6,7]</sup>的基础上, 采用有机酸(苯磺酸)作催化剂, 研究反应时间、原料配比、催化剂量及温度对 DEM 合成的影响, 并与无机酸(浓盐酸)催化法进行比较, 为进一步放大试验提供基础数据。

## 1 实验

### 1.1 实验仪器

反应釜如图 1 所示, 测定原料比例、反应温度、催化剂量及反应时间对 DEM 收率的影响。反应釜采用 CS501 型超级恒温水控温, 测定结果由 SP-6800 型色谱仪分析, 并由 SSL-862 型色谱处理机处理, 实验所用试剂物性数据见文献<sup>[8]</sup>。

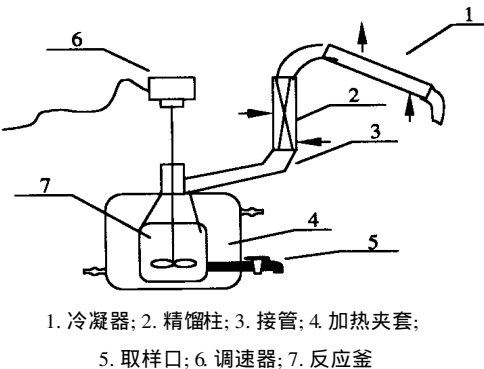


图 1 反应釜

设计了如图 1 所示连续反应精馏装置合成 DEM。甲醛连续加入反应釜中, 乙醇从精馏柱第 5 块(进料位置可调整)加入, 反应精馏后, 塔顶得含

量较高的 DEM、乙醇及水馏分.

1.2 温度对合成过程的影响

在酸的作用下, 醇与醛中羰基加成生成不稳定的半缩醛, 半缩醛在酸的作用下进一步反应, 形成稳定醛, 反应机理见方程式 (1) 和 (2). 尽管生成缩醛的反应为放热反应, 但反应温度增加 50℃, DEM 的得率仅降低 0.4%, 故温度变化对反应过程影响不大. 在乙醇/ 甲醛加入体积比为 1.3: 1、苯磺酸用量为加入总量的 5.5%、反应时间为 10 min 条件下, 首先考察温度对合成过程的影响. 反应结束后采用间歇蒸馏, 提取馏程 64~ 94℃馏分. 经色谱分析, 温度与 DEM 收率(η) 关系见图 2 所示, 可见常温有利于合成反应, 但温度影响较小.

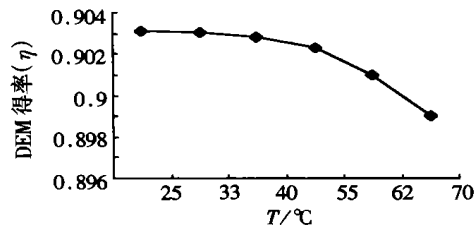
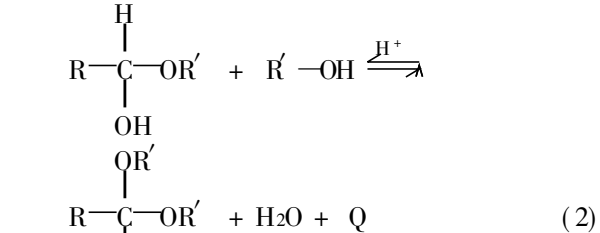
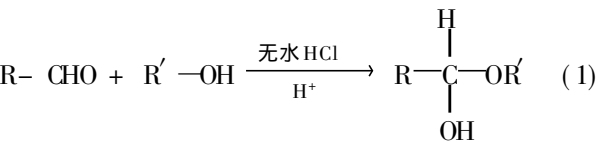


图2 温度对反应的影响

1.3 搅拌速度对合成过程的影响

在上述条件下, 控制反应温度(25℃), 反应结束后采用间歇蒸馏提取 64~ 94℃馏分, 反应时间控制为 20 min, 搅拌速度对合成 DEM 收率(η) 的影响见图 3 所示. 当搅拌速度达 70 r/min 时, DEM 的收率(η) 基本保持不变, 故搅拌速度控制在该速度较为合适.

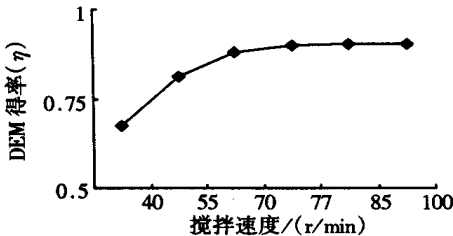


图3 搅拌速度对反应的影响

1.4 反应时间对合成过程的影响

在上述条件下, 控制反应温度(25℃), 反应结束后采用间歇蒸馏提取 64~ 94℃馏分, 间歇反应时间对合成 DEM 收率(η) 的影响见图 4 所示. 当反应时间达 10 min 时, 反应物中 DEM 含量基本保持不变, 该反应过程速度较快, 反应时间控制 10 min 达到反应终点, 故采用连续反应精馏制取 DEM 可行.

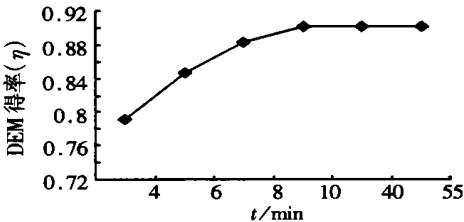


图4 反应时间对 DEM 得率的影响

1.5 原料体积流量比对 DEM 得率的影响

采用乙醇过量, 反应精馏塔釜、顶温度分别控制在 93℃、71~ 73℃左右, 苯磺酸(99%) 加入量控制在加料总量的 5.5%, 乙醇(体积分数为 95%)/ 甲醛(体积分数为 37%) 体积流量比增加时, DEM 得率见图 5 所示, 故取加入流量比为 1.3 较为合适.

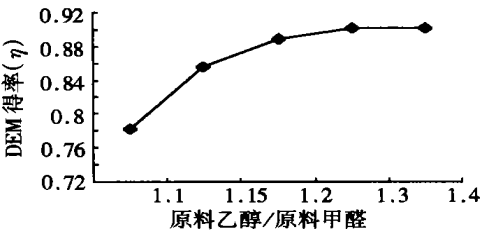


图5 乙醇/ 甲醛体积流量比对 DEM 得率的影响

1.6 加入苯磺酸量对 DEM 得率的影响

选择乙醇/ 甲醛的体积流量比为 1.3: 1, 在反应温度条件不变的条件下, 加入苯磺酸量( 催化剂 1) 对馏出液 DEM 得率影响见图 6 所示. 从结果看, 酸加入量控制在加料总量的 5.5% 较为合适. 经重复实验, 证明苯磺酸一次加入, 可以连续使用.

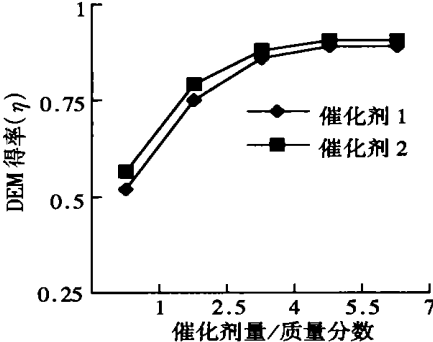


图6 加入苯磺酸量(催化剂 1)对 DEM 得率的影响

上述反应亦可用其它酸代替苯磺酸作催化剂。以浓盐酸(浓度为37%~40%)作催化剂,在其它条件相同情况下,加入盐酸(浓度为37%~40%)量对馏出液DEM得率影响亦见图6所示。浓盐酸作催化剂(催化剂2),反应后DEM得率仅提高0.31%左右,但连续反应精馏生成的产物含水量偏高3.5%左右,含水量高给DEM浓缩带来一定难度,同时反应连续生成废酸给环境造成一定影响。

## 2 结论

连续反应过程选择乙醇/甲醛加入体积比为1.3:1,一次加入苯磺酸量为加入总量的5.5%,精馏塔釜、顶温度分别控制在93℃、71~73℃左右,DEM的得率可达90.1%以上;苯磺酸作催化剂与浓盐酸作催化剂相比,反应精馏生成的产物含水量低,反应过程中无废酸排放。本文研究为进一步放大试验提供了基础数据。

## [参考文献]

- [1] 章思规. 精细有机化学品技术手册(上)[M]. 北京: 科学出版社, 1991. 678.
- [2] Jones R V H, Bloomer J M. Process for the preparation of aryl and aralkyl magnesium halides [P]. 世界专利: WO 9302086, 1993-02-06.
- [3] Mukoyama M, Yorozu K, Takai T, *et al.* Method for preparation of epoxy and  $\alpha$ -hydroxy Carbonyl compounds from Olefins [P]. 日本专利: JP 06166651, 1994-06-01.
- [4] Ito A, Yoshida M, Nakase Y, *et al.* Poly (oxymethylene) having good thermal stability [P]. 德国专利: DE 2001396, 1970-03-16.
- [5] 张士英, 吴达俊. 二乙氧基甲烷的制备和应用[J]. 合成化学, 1997, 5(4): 344-356.
- [6] 顾正桂, 毛梅芳, 林军, 等. 二乙氧基甲烷与乙醇水溶液的液液萃取模拟计算[J]. 计算机与应用化学, 2003, 20(1): 40-44.
- [7] 顾正桂, 顾慧珍, 毛梅芳, 等. 乙醇水溶液与二乙氧基甲烷的萃取分离[J]. 化学研究与应用, 2003, 20(1): 550-554.
- [8] 卢焕章. 石油化工基础数据手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1992.
- [9] 顾正桂, 毛梅芳, 林军. 二乙氧基甲烷与乙醇水溶液的液液萃取[P]. 中国专利: CN 1388107A, 2003-01-23.

## Study on DEM Synthesis by Continuous Reaction Distillation

GU Zhenggu, ZHI Huizhen, MAO Meifang, LIN Jun

(School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

**Abstract:** A new method for diethoxymethane synthesis using ethanol and formaldehyde as raw material and a solid acid (benzene sulfonic acid) as catalyst was studied. Different effects on the synthesis process were discussed in detail. The influence of temperature on the process of the synthesis was considered primarily at fixed catalyst amount, raw material ratio, reaction time and stirring time to optimize the temperature for the reaction. The effects of other factors on the synthesis process were then also considered to optimize the process parameters. The method was also compared with that using chlorhydric acid as catalyst. The results were of some value for further research and industrialization.

**Key words:** DEM, Catalyst, Reaction time, Material ratio, Synthesis

[责任编辑: 严海琳]