# 二甲基甲酰胺助催化甲醇羰化合成甲酸甲酯

陈 [illegible][1],宁 平[1],章江洪[2],陈云华[1],万荣惠[3]
(1. 昆明理工大学 环境科学与工程学院,云南 昆明 650093; 2. 昆明理工大学 理学院,
云南 昆明 650093; 3. 江磷集团股份有限公司,云南 江川 652600)

**摘要**: 研究了二甲基甲酰胺(DMF)助催化一氧化碳(CO)、甲醇羰基化合成甲酸甲酯(MF)的作用以及对催化剂活性的影响. 研究表明:在一定反应压力下,助剂DMF能有效提高甲醇钠的催化活性50%以上,并可延长主催化剂甲醇钠的使用寿命. 还对DMF的助催化反应的工艺条件和机理进行了探讨,给出的适宜的工艺条件.

**关键词**: 一氧化碳;甲醇;甲酸甲酯;二甲基甲酰胺; 羰基化法
**中图分类号**:TE624.94　**文献标识码**:A　**文章编号**:1007-855X(2005)01-0057-04

## Synthesizing Methyl Formate by Methanol Carbonylation Using DMF Promoter

CHEN Liang[1], NING Ping[1], ZHANG Jiang-hong[2], CHEN Yun-hua[1], Wan Rong-hui[3]
(1. Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
2. Faculty of Science, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
3. Yunnan Jianglin Group Co. Ltd., Jiangchuan, Yunnan 652600, China)

**Abstract:** The functions of Dimethylformamide (DMF) in preparing Methyl formate (MF) from methanol and Carbon monoxide (CO) in the presence of an alkali metal methoxide, Sodium methoxide as catalyst and DMF as promoter are studied. The experimental results show that DMF can enhance the activity of Sodium methoxide by 50% and extend the life of catalyst to prepare MF at 3.8～4.3 MPa of system pressure in batch reactor. The technology condition of preparing MF is listed and the promoting reaction mechanism of DMF is discussed.

**Key words:** CO; methanol; methyl formate; dimethylformamide; carbonylation

## 0 引言

甲酸甲酯(Methyl Formate,简称MF)是一碳化学中的一种重要产品,由于其性质表现出与液化石油气(LPG)相似的形式[1],是现代化工的一种多用途原料[2-5],近年对它的研究及应用日益广泛,甚至形成了"甲酸甲酯化学"[6].

MF的制备方法很多. 如直接酯化反应,甲醇脱氢法,合成气一步合成法[6-7],甲醇羰基化法[8～18]等. 当前的研究方向主要是甲醇羰基化法,以选择或改进催化剂体系,降低合成压力等获得既高效又经济的合成新工艺. 研究采用添加助催化剂N-N二甲基甲酰胺(DMF)在甲醇钠催化下,一氧化碳与甲醇液相羰基合成甲酸甲酯助催化作用和助催化原理.

## 1 实验原理及方法

试验在能控制搅拌转速和反应温度的GSH-型强磁力不锈钢高压釜中进行,用D07-11ZM型质量流量计测定CO气的质量流量[12]. 所用原料CO纯度为99.9%;其它化学试剂均为分析纯,主催化剂甲醇钠为自制.

**收稿日期**:2004-06-30. **基金项目**:云南省省院省校科技合作项目(项目编号:99YT02).
**第一作者简介**:陈[illegible](1964～),硕士,副教授,硕士生导师. 主要研究方向:精细化工;一碳化工. **E-mail**:kmchenliang@hotmail.com

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

在反应器中加入自制催化剂、助剂、甲醇等,升温到实验温度,在一定压力下连续通入 CO,通过测定 CO 瞬时流量以及累积流量,反应时间、温度研究甲醇与 CO 的羰化反应和助剂对反应的影响. 反应完成后冷却到 10 ℃以下出料,用 GC122 型气相色谱仪分析产品组成.

## 2 实验数据处理方法

反应液经用气相色谱分析,产物中仅存在甲酸甲酯唯一产物[13,17],说明 CO 与甲醇在甲醇钠和 DMF 催化羰化合成甲酸甲酯,只存在唯一的反应:$CO + CH_3OH \rightleftharpoons CHOOCH_3$

1) CO 的反应量($V$,标态,L). $V = V_T - 0.85 \times \frac{P}{P_0} \times \frac{T_0}{T}$

其中:$V_T$ ——CO 的累积流量(标态,L);0.85 ——除液相外反应器中气相体积(L);$P$ ——反应体系压力(Pa);$P_0$ ——标态压力(Pa);$T$ ——反应体系温度(K);$T_0$ ——标态温度(K).

2) 甲酸甲酯的收率($Y$)(g/min ·L). $Y = \frac{\frac{V}{22.4} \times 60}{2 \times t} = 1.34 \times \frac{V}{t}$

其中:$t$ ——为反应时间(h);60 ——甲酸甲酯的分子量;2 ——为反应器的总体积(L).

4) 羰化反应速度($r$,mol/L ·min). $r = -\frac{dC_{co}}{dt} = \frac{P}{R \cdot T} \cdot V_{CO} \cdot \frac{1}{V_L}$

其中:$C_{co}$ ——液相CO的浓度(mol/L);$t$ ——反应时间,s;$R$ ——气体常数,8.314 J/mol ·K;$T$ ——反应体系温度,K;$P$ ——反应体系压力,Pa;$V_L$ ——反应液相的体积,L;$V_{co}$ ——在恒定反应压力下的 CO 瞬时进料速率,(L/min).

注:以上计算忽略反应过程由温度波动和生成 FM 进行引起的液相体积的变化.

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 DMF 对合成甲酸甲酯反应速率的影响

在合成 MF 时加入助剂 DMF,在一定的反应停留时间范围内对 $CH_3ONa$ 的催化效率有着明显的影响,即可提高其催化反应速度 50 %～70 %,如图 1 和图 2.

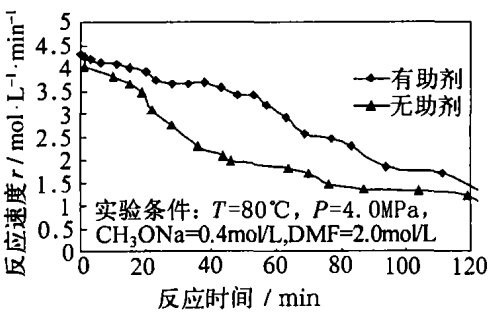



图 1 4.0 MPa 下助剂 DMF 对反应的影响

Fig.1 Effect of DMF on the reaction rate at 4.0 MPa

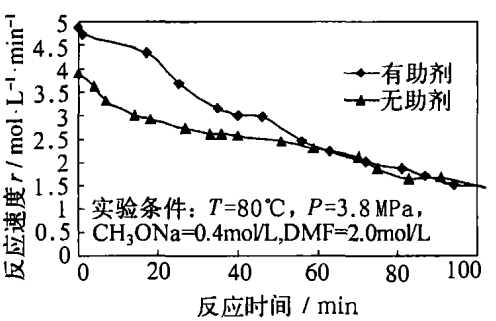



图 2 3.8 MPa 下助剂 DMFDMF 的影响

Fig.2 Effect of DMF on the reaction rate at 3.8 MPa

在4.0 MPa压力实验条件下(图 1),在反应时间20～60 min加入助剂 DMF 对甲醇液相羰化合成甲酸甲酯的反应速度有明显的提高,在较长的反应时间(120 min)都能提高反应速度. 在3.8 MPa反应压力下(图 2),DMF 同样有助催化能力,但是只能在60 min范围内有较好的催化能力. 这是由于甲醇羰化反应生成 MF 是一可逆反应,在间歇反应器中,随着反应的进行,产品中的甲酸甲酯浓度的增加,逆反应的加快,表现出羰化反应速度下降.

从图 1 和图 2 很明显地看到,羰化反应速度(即 CO 的消耗速度)随 CO 分压的增加而快加. 这是因为 CO 在甲醇和甲酸甲酯中的溶解度随压力的增加而增加[19],因而提高 CO 分压对 MF 的合成有利. 同时在较高的反应压力下,DMF 的助催化剂效率也较优.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

### 3.2 DMF 对合成甲酸甲酯收率的影响

在甲醇羰化合成 MF 时加入助剂 DMF,随着反应体系压力的变化,表现出其对 $CH_3ONa$ 的助催化效率不同,如图 3～图 6.

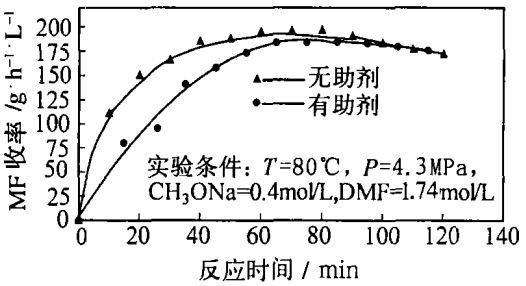



图 3　4.3 MPa 助剂对 MF 收率的影响

Fig.3　Effect of DMF on MF at 4.3 MPa

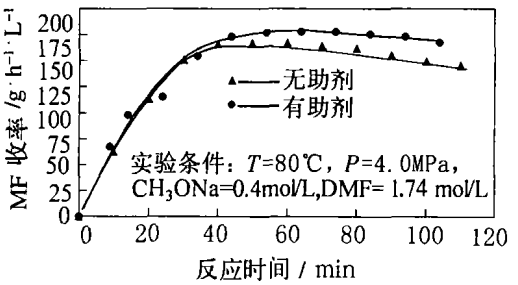



图 4　4.0 MPa 助剂对 MF 收率的影响

Fig.4　Effect of DMF to yield on the MF at 4.0 MPa

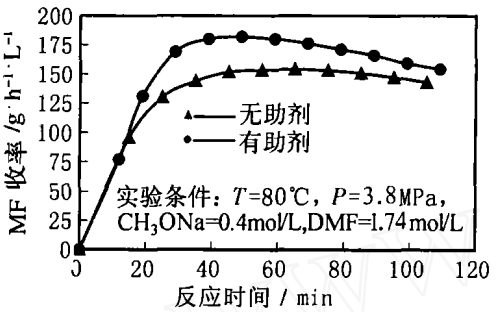



图 5　3.8 MPa 助剂对 MF 收率的影响

Fig.5　Effect of DMF on MF at 3.8 MPa

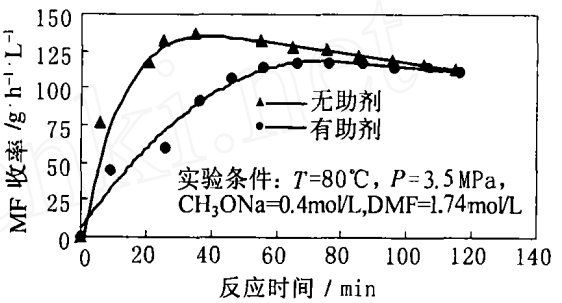



图 6　3.5 MPa 助剂对 MF 收率的影响

Fig.6　Effect of DMF to yield on the MF at 3.5 MPa

由图 3～6 曲线可以看出:无论添加助剂与否,MF 合成的反应规律相似,即反应在开始时速度较快,在大约50 min左右即可达到较高的 MF 收率,随后反应速度开始缓慢的下降;但在不同的反应压力下,助剂的助催化效果也有差别.

在4.3 MPa较高的反应压力(如图 3),从反应一开始加入 DMF 就使 MF 的收率明显高于无助剂时 MF 的收率,即 DMF 使催化剂活性得到提高.当反应进行一段时间后,随着产物 MF 的增加,逆反应速度的加快,MF 的助催化效率开始降低,到反应趋近平衡时,两条曲线接近重合,未能体现出助催化功能.

在 4.0 和3.8 MPa的反应压力(如图 4,图 5),反应开始的较短时间,加入 DMF 与否,MF 的收率几乎一致,随着反应的进行,DMF 的助催化作用开始表现出来,使 MF 收率得以提高,并且在较长时间内一直处于较高 MF 收率区,使催化剂活性保持较高,并延长了主催化剂的寿命.

但在较低压力如图 6(3.5 MPa),DMF 的加入不但没有提高 MF 的收率(或反应速度),反而降低 MF 的收率.这是由于低压下一氧化碳在甲醇中吸收溶解速度慢,气相 CO 传递到液相的传质速度为控制步骤,所以助催化剂 DMF 不能发挥其助催化功能.另外,由于 DMF 的加入导致甲醇钠催化剂的实际浓度降低,表现出整个反应过程的 MF 收率降低.

### 3.3 压力对 MF 收率的影响

在 3.5～4.3 MPa 系统压力范围内,不同 CO 分压,反应时间为 60 min 得到的 DMF 对 MF 收率的关系,如图 7.

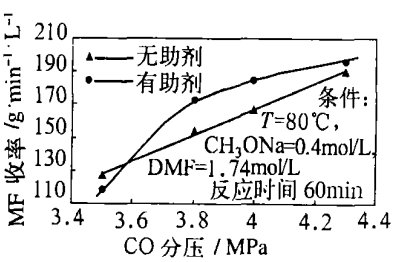


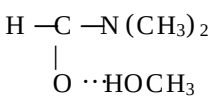

图 7　CO 分压与 MF 收率的关系

Fig.7　Relation between partial pressure of CO and the yield of ME

由图 7 可以看出:(1)无论添加 DMF 与否,同一反应时间 MF 的收率都随 CO 分压的增加而增加.(2)当压力高于 3.6 MPa,添加 DMF 后均能提高 MF 的收率,尤其在压力为3.8 MPa时的助催化作用最明显,可增加 MF 的收率 20 %,但随着压力的增高,助催化能力有下降趋势.(3)在压力低于3.6 MPa 时,添加 DMF 不能起到助催化的作用,反而有降低 MF 收率的可能.由于助剂的加入,一方面使 $CH_3ONa$

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

和 $CH_3OH$ 的浓度降低,因而会降低反应速度,导致 MF 收率的下降;而另一方面,DMF 是强极性($\varepsilon$ = 31.2)质子型溶剂,使 $CH_3O^{\ominus}$ 在甲醇中难发生溶剂化,相反它可与甲醇羟基中的氢形成氢键[17,18,20,21]:



因而使 $CH_3O^-$ 对 CO 发起亲核进攻的活性大为提高.再由于压力的增加会增加 CO 在溶液中的溶解度,从而增加反应速度.

## 4 结 论

通过 DMF 助催化甲醇羰基化合成甲酸甲酯的研究,得到以下结论.

1) 无论有无助剂 DMF 存在,反应压力增加,MF 收率都呈上升趋势.实验中,在压力高于3.6 MPa,助剂 DMF 能够加快 CO 与甲醇的液相羰化反应速率,并延长主催化剂甲醇钠的寿命.

2) DMF 助催化甲醇、CO 液相羰基化合成甲酸甲酯在反应温度 80 ℃,压力 3.8～4.0 MPa,甲醇钠浓度0.4 mol/L,助剂 DMF 浓度17.4 mol/L,可以提高甲醇钠的催化反应能力 50 %以上.

3) 在间歇釜式反应器进行 CO 甲醇液相合成 MF,DMF 助催化可提高 MF 的收率 20 %,但反应时间以40～60 min为宜.

4) DMF 对甲醇羰化反应的助催化作用是与甲醇羟基中的氢形成氢键,减弱了甲醇与 $CH_3O^{\ominus}$ 溶剂化的能力,使 $CH_3O^-$ 对 CO 发起亲核进攻的活性大为提高.

**参考文献**:


[1] Klezl Peter. Fuel for Internal Combustion Engines and Application of Methyl Formate[P]. EP 501097,1992.

[2] 关新新,赵维军. 甲酸甲酯的合成进展及其应用[J]. 石油化工,1992,21(2):120～125.

[3] 王宴田,孙继敏. 羰基化法生产甲酸甲酯工艺及其前景[J]. 山东化工,1992,21(4):7 - 11.

[4] 李志锋,陈[illegible],李翔宇,等. 甲酸甲酯水解制备甲酸工艺研究[J]. 天然气化工,2002,27(3):1～4.

[5] Kawataka, Shima, Nakamura. Process for Producing Acetic Acid from Methyl Formate[P]. US 5969183,1999.

[6] Lee J S, Kim J C, Kim Y G. Methyl Formate as a New Building Block in C1 Chemistry[J]. Appl. Catal. 1990,57(1):1～30.

[7] 杨迎春. 合成气催化法一步合成甲酸甲酯研究进展[J]. 天然气化工,1997,22(5):39～44.

[8] 杨迎春,刘兴泉,罗仕忠. 合成气一步合成甲酸甲酯研究[J]. 天然气化工,1998,23(1):22～25.

[9] 李志锋,陈[illegible],李翔宇,等. CO,甲醇羰基化液相合成甲酸甲酯工艺条件的初步研究[J]. 云南化工,2001,28(4):7～10.

[10] 宁平,陈[illegible],章江洪,等. 甲醇羰基化合成甲酸甲酯研究[J]. 精细石油化工,2001,18(4):16～18.

[11] Lippert F, Hohn A, Dahihaus J. Continuous Preparation of Methyl Formate[P]. US 5917085,1999.

[12] Zehner P, Bittins K, Haarde W, et al. Preparation of Methyl Formate[P]. US 5401873,1995.

[13] 陈[illegible],宁平,陈云华. 砒啶助催化甲醇液相羰化合成甲酸甲酯研究[J]. 天然气化工,2002,27(1):14～18.

[14] 陈[illegible],张晴,章江洪,等. 净化黄磷尾气合成甲酸甲酯研究[J]. 云南化工,2002,29(6):11～13.

[15] 安纬珠,吴玉塘,贾朝霞,等. 甲醇催化羰基化制甲酸甲酯的研究[J]. 天然气化工,1990,15(1):7～10.

[16] 吴玉塘,安纬珠,贾朝霞,等. 甲醇催化羰化制甲酸甲酯流动系统连续化模型试验[J]. 天然气化工,1990,15(5):33～38.

[17] 章江洪,陈[illegible],陈云华. CO、甲醇液相碳化合成甲酸甲酯的动力学研究[J]. 天然气化工,2003,28(4):7～9.

[18] 黄仲涛,张树生. 甲醇羰化制甲酸甲酯催化体系制备与反应动力学研究[J]. 天然气化工,1988,13(6):7～17.

[19] 白亮. $H_2$ 和 CO 在甲醇和甲酸甲酯中的平衡溶解度测定[J]. 燃料化学学报,1996,24(6):544～548.

[20] Tonner S P, Trimm D L, Wainwright M S. The Base - Catalysed Carbonylation of Higher Alcohols[J]. Mol. Catal. 1983,18(2): 215～222.

[21] Tagaev O A. Kinetics and Mechinism of The Carbonlytion of Methanol to Methyl Formate, Kinet. Catal[J]. (Russian),1986,27 (5):11～22.

[22] 宁平,黄建洪,赵宾,等. Co/$Al_2O_3$ 催化剂催化还原 NO 的活性研究[J]. 昆明理工大学学报(理工版),2004,29(4):173～175.


© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net