

摘要

本文对多元助催化体系下，甲醇羰基合成甲酸甲酯进行研究。针对在单一甲醇钠催化剂体系下催化剂活性不高、易失活、寿命短的原因，考察了在不同催化体系下各组分的不同配比对羰化反应的影响，确定了最佳的催化剂体系，对反应机理进行了探讨，并对中试实验提出了改进和优化建议。

在反应温度 80°C 、CO 分压 3.8MPa 、主催化剂甲醇钠浓度 0.4mol/L ，助催化剂浓度 2mol/L 下，通过混合助催化剂 A、B 和 C，形成不同配比的二元 AB、BC、AC 助催化体系和 ABC 三元助催化体系，分别考察不同助催化体系对甲醇羰基合成甲酸甲酯反应的影响，确立在每一体系下的最佳配比。

得出在二元助催化体系中，A: B=1: 1 时的催化效果最佳，甲醇单程转化率可达 73%，是一元单独以 A 作助催化时的 1.58 倍；催化剂寿命可以延长到 325 分钟，是一元体系的 2.2 倍。在三元助催化体系下，甲醇单程转化率可达到 74.6%，是一元单独以 A 作助催化剂时的 1.6 倍，催化剂寿命是一元的 2.48 倍，比二元助催化剂的寿命更长，活性更高。

本文通过对实验结果分析，对催化剂的反应机理进行了探讨，分析了催化剂失活的原因，并说明了助催化体系的催化作用。助催化剂的加入有助于保护溶液中 CH_3O^- 的活性，助催化剂在一定量下有最佳的助催化效果，当加入助催化剂的量较少时，助催化作用表现不充分；当助催化剂超过一定量时，实际上对反应起抑制作用，而使反应速率降低。

通过研究各催化体系下时空收率与时间的关系，对净化黄磷尾气合成 MF 中试工艺提出了优化建议。适宜的反应温度是 80°C ，压力为 3.8MPa ，主催化剂甲醇钠浓度为 0.4mol/L ，采用 A、B、C 三元助催化体系 (1: 1: 1)，浓度为 2mol/L ，反应时间为 170 分钟，间歇时间为 90 分钟，总操作时间是 260 分钟。在此条件下，设备的利用率能达到 65.4%，年产量可以达到 423 吨，是现有产量的 1.41 倍。

关键词：甲酸甲酯，甲醇，一氧化碳，羰基化，助催化剂

ABSTRACT

Synthesization methyl formate(*MF*) from carbonylation of methanol under the multi-promoter system is studied in this paper. The aim is at to solve the problem brought by the single catalyzer sodium methoxide(*MeONa*). The influence of A、B、C to carbonylation is also examined. At last, the best promoter-system is given, reaction mechanism is discussed, improved and optimized suggestions to moderate-scale are brought forward also.

Mix A、B、C promoters to form AB、BC、AC binary-promoter-system and ABC three fold-promoter-system. At temperature of 80℃、CO pressure of 3.8MPa、the *MeONa* concentration of 0.4mol/L、the total promoters concentration of 2mol/L, the influence of different promoter-system on synthesize *MF* is discussed in detail.

At the circumstance of A:B=1:1, possess the best catalysis among the binary-promoter-system. In this system, the conversion of methanol can reach 73%. At the three fold-promoter-system, the conversion of methanol can reach 74.6%, is great higher than both the single promoter-system and the binary-promoter-system.

After analysing the results of experiments, the mechanism of catalyzers is discussed. And the catalysis of promoter-system is illustrated also.

After comparing the relationship between the space-time yield(*STY*) and reaction time, suggestions are given to the moderate-scale. The optimum reaction condition is at temperature of 80℃、CO pressure 3.8MPa、the *MeONa* concentration of 0.4mol/L, at the use of three fold-promoter-system(A:B:C=1:1:1, total concentration of 2mol/L)、reaction time of 170min、intermission time of 90min. In this condition, the ratio of facility utilization can reach 65.4%, yield can reach 423t/a, more 123t/a than what it is now.

Key words: methyl formate, methanol, carbon monoxide, carbonylation, promoter

昆明理工大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下（或我个人……）进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。本声明的法律结果由本人承担。

学位论文作者签名：李翔宇

日期：2003 年 / 月 12 日

第一章 绪言

1.1 前言

以煤炭和天然气为主的一碳化学正是在“石油资源必将出现世界性枯竭”的形势下发展起来的新学科^[1]，成为沟通煤化工、天然气与石油化工的重要桥梁。凡含一个碳原子的化合物（如： CO 、 CO_2 、甲醇、甲烷等），参与的反应化学，都可定义为“一碳化学”^[2]。按照这个定义，对煤炭化工和其他化工过程中的 CO 废气的综合利用，也是一碳化学所研究的内容。目前这一概念已被国际所广泛接受，从70年代甲醇制醋酸实现工业化以后，一碳化学开始登上化学工业的舞台，在许多的工艺过程中显示了它的生命力。1980年以来，几乎每年都有一碳化学方面的国际学术会议，其重要性可略见一斑。

一碳化学涉及的产品繁多，工艺路线复杂，可使许多有机化工产品从对石油的依赖中转变到煤上来，还能实现对现有某些工业中的废气（ CO 、 CO_2 ）合理利用。作为一碳化学的重要原料甲醇，由于其大规模工业化生产的实现，近来出现了过剩的状况。在开发利用甲醇的化学中，甲酸甲酯起着重要的“枢纽”作用。近年来，甲酸甲酯日益发展成为一个新的生产一碳化学品的结构单元。要成为这样一种结构单元的化合物必须同时具备下述条件：1.可有效地、大规模地进行生产；2.储藏、运输方便，最好是沸点适当的液体；3.下游产品多，特别是大吨位产品。甲酸甲酯正好同时具备上述3个条件。用甲醇羰化法已能大规模地、高效地生产甲酸甲酯，更加高效的低温合成甲醇和甲酸甲酯工艺正在开发；甲酸甲酯的物理性质使其易于处理和储运，可方便地使用现成的液化气储运设备来储运；甲酸甲酯分子有很高的反应能力，由它出发可制造绝大部分一碳化工产品；而且其中不少产品可与石油化工竞争或优于石油化工。

甲酸甲酯既是一碳化学中的一种重要产品，又是有发展前景的潜在的重要化学中间体，特别是人们将合成气和甲醇视为有竞争力的一碳化工原料的今天，甲酸甲酯的应用前景将不可估量^[3, 4]。甲酸甲酯可用于杀虫剂、杀菌剂、烟草处理剂、醋酸纤维溶剂等，更重要的是由于甲酸甲酯分子中含有酯基、醛基以及较活泼的醛基氢原子，具有较高的反应活性，能衍生出许多化合物，这些衍生物覆盖了熟知的已实现工业化的大部分一碳化学产品，成为一碳化学的新出发点。随着

甲酸甲酯下游产品的开发和应用领域的拓展,使甲酸甲酯的需求快速增长,对于甲酸甲酯的合成与转化,越来越具较高的研究和开发价值。

1.2 本课题研究的意义

云南省重要的支柱产业之一磷化工以是生产磷肥、黄磷及其它磷制品为主,共拥有大小黄磷生产电炉九十余座,年生产黄磷规模达 33.7 万吨。按每生产一吨黄磷副产一氧化碳 2400 Nm^3 计算,云南省黄磷厂每年则产生 4.2 亿标方一氧化碳。目前黄磷生产尾气(尾气中 CO 高达 85~90%)仅通过火炬直接燃烧而且或是除尘后作为燃料,回收利用能量,必将使一氧化碳气转化为二氧化碳,最终排入大气影响环境质量,且造成一氧化碳资源的极大浪费,有违于化工可持续发展所要求的洁净生产和资源、能源综合利用思路。近年来,由于电价的上涨和产品价格的下降严重制约着黄磷生产企业的发展,许多企业正处于严重亏损状况,急需找到一条使企业走出困境的出路,成为黄磷企业可持续发展的根本所在。

本研究是利用黄磷生产过程中排放的尾气,经预处理脱除磷、硫、氟等杂质,再经一段法变压吸附净化提浓,获得高浓度一氧化碳,可用于甲醇液相羰基化法合成甲酸甲酯,变废为宝,具有极其重要的意义:第一、用黄磷生产过程中排放的尾气为原料,经净化提浓,成为合成甲酸甲酯的基本原料,又可消除黄磷生产造成的空气污染,实现工业“废气”CO 的合理利用,真正实现高附加化及资源、能源、环保的高度统一,推动化工可持续发展。第二、甲醇液相羰基化法合成甲酸甲酯作为羰基合成技术的实际应用,为以一氧化碳为原料的其它化工产品的开发奠定基础。第三、大力发展我省一碳化工和煤化工,发挥我省资源和产业优势,走磷、碳结合,无机化工和有机化工综合发展道路,调整和优化产品结构,积极开发高附加值的经济增长点和走可持续发展的道路,具有极其重要的经济、社会和科技意义。

云南省作为石油、天然气资源匮乏,但煤资源丰富的省份,研究“一碳化学”,开发煤化工,将对云南省二十一世纪发展化学工业产生深远的意义,符合我国的产业政策和磷化工的可持续发展战略,发展前景广阔。

1.3 本课题研究的主要内容

本研究是云南省省院省校合作项目“黄磷尾气综合利用”课题的子课题之一

“多元助催化一氧化碳与甲醇羰化合成甲酸甲酯的研究”。该研究的主要内容包括：

- (1) 一元助催化体系的研究，即以甲醇钠为主催化剂，吡啶、二甲基亚砷和 N, N-二甲基甲酰胺等助催化剂的研究；
- (2) 以甲醇钠为主催化剂，吡啶、二甲基亚砷和 N, N-二甲基甲酰胺按不同配比混合构成多元（二元、三元）助催化体系的研究；
- (3) 研究多元助催化体系对合成甲酸甲酯的反应速率、收率等影响，并对中试试验提出改进建议和优化方案；
- (4) 对醇碱催化 CO、甲醇合成甲酸甲酯的反应机理进行探讨，阐明助催化体系的助催化作用。

第二章 甲酸甲酯的合成与应用概论

2.1 甲酸甲酯的性质

甲酸甲酯 (*Methyl formate* , 简称 *MF*) 的分子式为 HCOOCH_3 , 分子量 60.05。甲酸甲酯是无色有愉快气味的液体, 与水在部分浓度范围内互溶, 能与乙醇和醚完全互溶, 在碱性溶液中能皂化, 略有腐蚀性, 与空气形成爆炸性混合物, 爆炸极限为 6.0%~20.0% (V)。

表 2.1 甲酸甲酯的物理性质^[5-7]

沸点 (1atm)	31.8℃	熔点	-99.8℃
相对密度 (20℃)	0.95~0.98	折射率 (20℃)	1.3431
闪点 (闭口)	-18℃	自燃点	456℃
闪点 (开口)	-32℃	生成热 (25℃)	-378.2 KJ/mol
粘度 (25℃)	0.328cP	燃烧热 (25℃)	-979.5KJ/mol

毒性: 甲酸甲酯由于沸点低, 挥发性大, 能与空气形成爆炸性混合物, 其蒸气有麻醉作用, 能刺激眼、鼻, 引起胸部压迫感, 引起呕吐、困倦、呼吸困难。吸入可作用于中枢神经系统引起视觉等障碍。最高允许浓度为 100ppm(0.25mg/L 空气)。

防护: 操作场所必须保持良好通风, 保证设备密闭, 操作人员应戴眼镜、防护面具、穿防护衣。

包装及贮运: 甲酸甲酯为一级易燃液体。危规号: 61101。需铁桶包装, 贮存于阴凉通风处, 桶口要密闭性好。贮运按“易燃有毒危险品规定”进行。

2.2 甲酸甲酯的应用

甲酸甲酯分子中含有酯基、醛基以及较活泼的醛基氢原子, 具有较高的反应活性, 能衍生出许多化合物, 这些衍生物覆盖了熟知的已实现工业化的大部分一碳化学产品, 如图 2.1 所示。

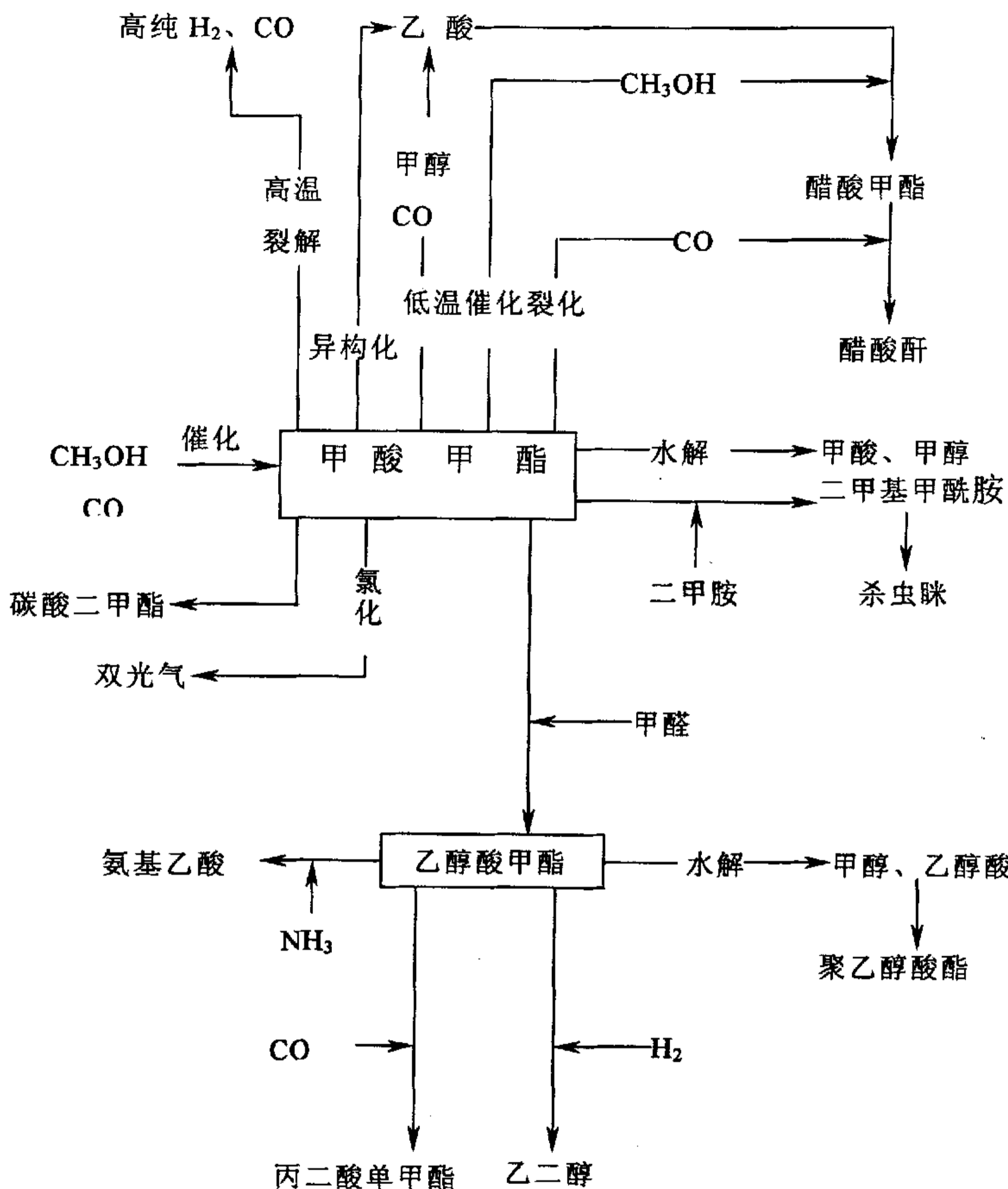
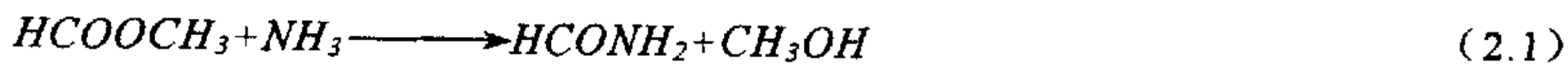


图 2.1 以甲酸甲酯为基础的合成应用

2.2.1 甲酸甲酯氨化制甲酰胺

甲酰胺是一种透明油状的高沸点溶剂，在医药、农药、染料、香料及轻工等方面都有广泛的用途，也是优良的有机溶剂，国内需求量逐年增加。另外，甲酰胺脱水可制取氢氰酸，还可用作制取甲酸的原料。

甲酸甲酯氨解生成甲酰胺^[7]的反应式为：



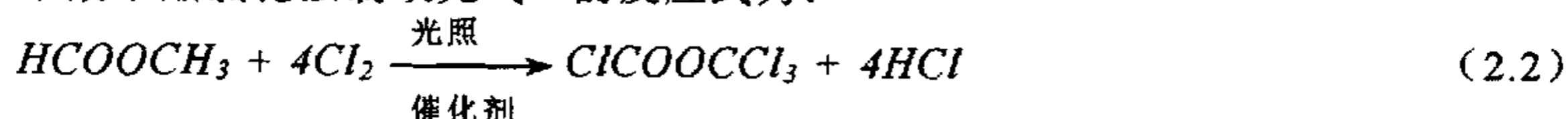
该反应是在常温常压下进行的放热反应，在低温时为不可逆反应，副产物为

甲醇。BASF 公司与杜邦公司都有了本产品的工业化装置。

2.2.2 甲酸甲酯氯化制双光气

双光气别名氯甲酸三氯甲酯，沸点 128℃，常温下为液体，使用、运输、贮存都很方便，可代替光气。在有机合成中有广泛的用途，是一种重要的有机化工原料和反应中间体，可直接用于生产异氰酸盐、氨基甲酰氯和碳酰类有机化合物等。双光气也是有机合成和精细化工领域中光气的代用品，广泛用于医药、农药、染料和高分子材料等方面。

甲酸甲酯氯化法制双光气^[8]的反应式为：



2.2.3 甲酸甲酯异构化制乙酸

乙酸是一种重要的基础有机化工原料，在化学工业中有着十分重要的作用，由它可生产乙酸乙烯酯、乙酸纤维、乙酸酐、乙酰氯和乙酸酯等。乙酸已被广泛应用于医药、农药、染料及食品工业。

甲酸甲酯异构化制乙酸^[9]反应式为：



目前，我国乙酸生产大多依赖于粮食酒精路线，价格十分昂贵。该反应采用第八族元素（如 Rh）为催化剂，是乙酸生产的一个较新且具有潜力的工业应用方向，不仅优于农副产品路线，也可与乙烯路线竞争。

2.2.4 甲酸甲酯与三聚甲醛偶联合成乙醇酸甲酯

乙醇酸甲酯是许多纤维素、树脂、橡胶的优良溶剂，广泛应用于有机合成和药物合成。乙醇酸甲酯作为化工中间体有：加氢还原成乙二醇；水解制乙醇酸；氨解制甘氨酸；羰化制丙二酸单甲酯；氧化脱氢制乙醛酸甲酯。

甲酸甲酯与三聚甲醛偶联合成乙醇酸甲酯^[10、11]反应式如下：



该反应在浓硫酸、有机磺酸、固体路易斯酸或离子交换树脂的催化下发生偶联反应，实验条件温和。

2.2.5 甲酸甲酯与乙炔合成丙烯酸甲酯

丙烯酸甲酯是一个大宗化工产品，是一种重要的有机合成单体和原料，其需

求量和生产量日益增长。用甲酸甲酯与乙炔合成丙烯酸甲酯的工艺开发不仅有利于促进丙烯酸甲酯的生产,也有利于甲酸甲酯的开发利用。

反应方程式如下:



2.2.6 甲酸甲酯胺化合成 N-甲基甲酰胺

N-甲基甲酰胺(简称 NMF)是一种很重要的有机化工原料,可广泛应用于农药、医药、合成革、化纤纺织工业,合成电解液助剂等。目前,国内外生产 NMF 的方法主要有以下 2 种工艺:(1) CO 一步法,需要在高温和催化剂下合成,设备投资高,工艺难度大。(2) 甲酸一步法,工艺虽简单,但甲酸腐蚀严重,产品质量不高。用甲酸甲酯胺化合成 NMF 具有原料简单、无腐蚀、后序分离容易、产品质量稳定、成本低、设备投资少、工艺难度低、容易操作等优点^[13]。

反应式如下:



2.2.7 甲酸甲酯与乙烯加氢酯化合成丙酸甲酯

丙酸甲酯是一种高品位食品、化妆品的溶剂和防腐剂,从它出发,通过酯交换反应可方便地生产丙酸乙酯、丙酸异戊酯等高级无毒的食品溶剂和酒类勾兑剂。用甲酸甲酯与乙烯加氢酯化合成丙酸甲酯在工业生产中具有重要的实际意义。

甲酸甲酯与乙烯加氢酯化合成丙酸甲酯^[14]反应方程式为:



2.2.8 甲酸甲酯合成碳酸二甲酯

在氧的存在下,于四氢呋喃溶液中,甲酸甲酯与甲醇钠反应生成碳酸二甲酯^[4],反应式为:



此反应碳酸二甲酯收率约 37%,若用甲醇代替甲醇钠,效果更好,其反应式为:

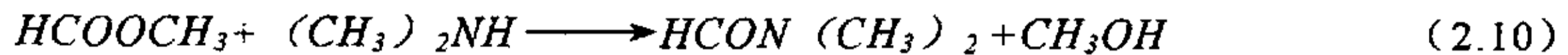


碳酸二甲酯是一种优良的甲基化剂和羰基化剂^[15],目前国内碳酸二甲酯的生产尚属空白。碳酸二甲酯可替代常用的剧毒甲基化剂硫酸二甲酯和剧毒羰基化剂光气,无论在贮存、运输还是使用等方面都方便。此外碳酸二甲酯也是柴油机燃

料的添加剂。

2.2.9 甲酸甲酯合成二甲基甲酰胺

甲酸甲酯是合成二甲基甲酰胺 (DMF) 的重要中间体, 甲酸甲酯用二甲胺胺化可得到二甲基甲酰胺^[16]。反应式如下:



二甲基甲酰胺有广泛的用途, 它可用作聚丙烯等合成纤维纺织的溶剂, 在石油化学工业中作气体吸收剂, 用以分离和精制气体, 特别在生产丁二烯的抽提工艺中, 二甲基甲酰胺法抽提工艺是众多抽提工艺中最优的。因为这种方法对丁二烯抽提选择性高, 溶剂耗量少, 丁二烯产品质量高, 投资低等, 目前国外新建成的丁二烯抽提装置几乎全部使用二甲基甲酰胺。二甲基甲酰胺还可用以合成新的高效低毒农药以及多种医药品, 并在人造皮革生产方面亦有广泛的用途。

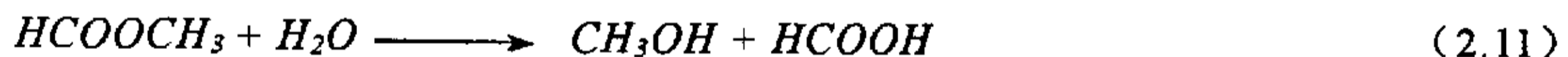
2.2.10 甲酸甲酯水解制甲酸

甲酸甲酯水解法生产甲酸是较先进的方法^[17、18、19], 与传统的甲酸钠法比较, 具有生产成本低、环境污染小等优点, 是目前比较先进的方法, 也是国外不少厂家开发的重点。

甲酸甲酯水解生成甲酸是一自催化水解过程, 不需要加入其它催化剂即可得到甲酸, 分离较容易, 产品甲酸纯度高; 而且该过程产生废酸和盐是可生物降解的, 容易处理, 在环境保护方面有着重要意义^[20]。

甲酸用途广泛, 可用于青贮湿草料, 做天然橡胶凝固剂、做烟酸、咖啡因等药物, 还可用于纺织品与皮革加工, 农药医药, 染料造纸, 以及作为有机溶剂等。

反应式为:



2.2.11 甲酸甲酯裂解制高纯 CO

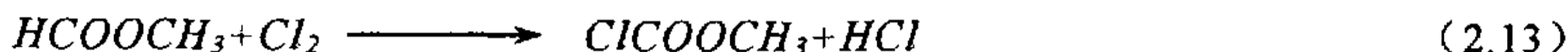
在低于 200℃ 的温度下, 通过适当催化剂, 甲酸甲酯几乎全部按下式分解^[21]:



从反应式可知, 甲酸甲酯可作为高纯度 CO 的来源和携带体。若在更高的温度下裂解, 甲醇就进一步分解成 CO 和 H₂。因此甲酸甲酯可以看作是一种运输和存贮方便的合成气 (CO+H₂) 源。

2.2.12 甲酸甲酯制一氯甲酸甲酯

甲酸甲酯在 PCl_5 催化剂和紫外线照射下，与氯气反应生成一氯甲酸甲酯^[4]，反应式为：



一氯甲酸甲酯遇热或与活性炭接触能转化为光气，是重要的精细化工原料。

2.2.13 甲酸甲酯的其它用途

甲酸甲酯和烯烃反应生成酯，如与丁二烯反应生成己二酸酯。甲酸甲酯还能与各种 II -烯丙基钯络合物反应，高产率高选择性地生成不饱和羧酯^[22]。

近年来发现，甲酸甲酯除用作一碳化工是中间体外，还可代替 *MTBE* 用作汽油高辛烷值添加剂，这将是甲酸甲酯的最大市场，前途无可限量。

2.3 甲酸甲酯的合成

MF 有多种合成方法，见图 2.2，(1) 直接酯化反应，(2) 甲醇羰基化法，(3) 甲醇脱氢法，(4) 甲醇氧化脱氢法，(5) 合成气 CO 、 H_2 一步合成法，(6) 甲醇与二氧化碳、氢合成法。其中，碱催化的甲醇羰基化法已实现产业化；甲醇脱氢合成甲酸甲酯，进而高温分解生产纯 CO ，曾被日本 Mitsubishi 天然气化工公司 (MGC) 认为具有可操作性，但由于甲醇的价格不断上涨，这项计划被取消。

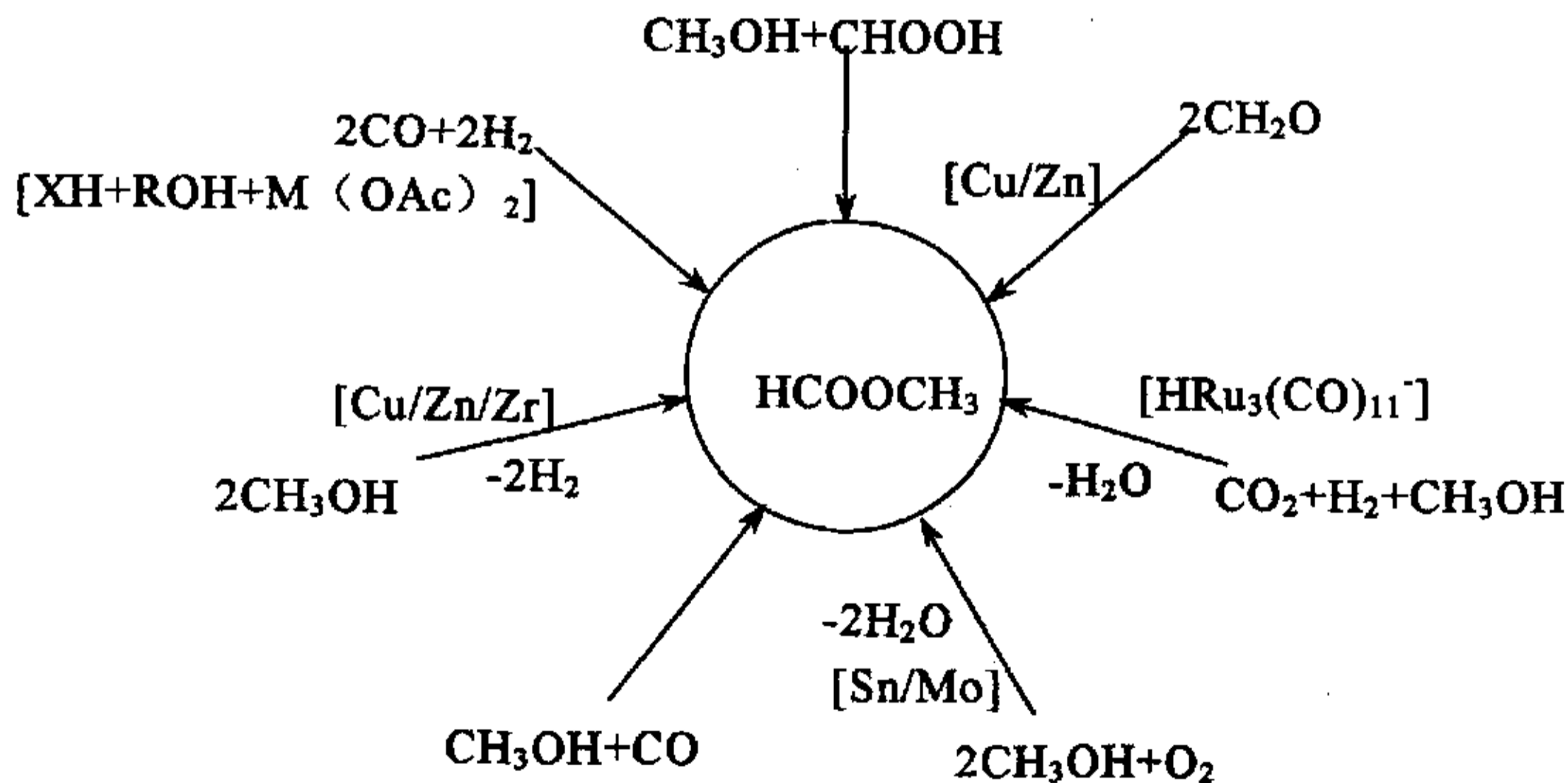


图 2.2 甲酸甲酯的合成方法

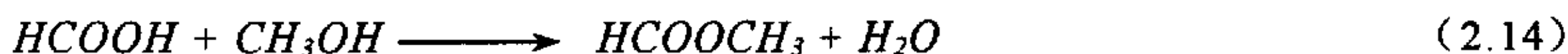
表 2.2 列出几种合成甲酸甲酯方法的主要消耗定额比较，可看到脱氢法优于酯化法，羰基化法优于脱氢法，显然羰基化法生产成本最低。

表 2.2 几种合成甲酸甲酯方法的主要消耗

	酯化法 ^[23]	脱氢法 ^[24]	羰基化法 ^[25]	
			方法一	方法二
甲醇 kg	600	1220	500	520
甲酸 kg	>1000	0	0	0
煤气 NM ³ (94%CO)	0	0	500	435
蒸汽 Kg	---	1900	1100	1500
冷却水 M ³	---	130	30	33
电 kwh	---	67	220	231
重油 kg	---	200	0	0

2.3.1 直接酯化法

由甲酸与甲醇在氯化钙存在下酯化制得^[6]，其反应式如下：



将无水氯化钙和甲酸混合后，冷却，搅拌，慢慢加入甲醇，回流 25h，蒸馏即得粗品，再用无水碳酸钠干燥，过滤，得甲酸甲酯成品。

反应时也可不加氯化钙，将甲酸与甲醇回流，蒸馏收集相对密度为 0.974 的馏出液，即得甲酸甲酯，收率为 90%。

该法是早期 MF 的生产方法，每生产 1 吨 MF 需消耗 0.6 吨甲醇和 1 吨 85% 的甲酸，虽工艺条件要求不高，但原料消耗大，设备腐蚀严重，生产成本高，已逐渐被其他新方法代替。

2.3.2 甲醇脱氢法

早在本世纪二十年代，美国联碳化学公司就提出了由甲醇脱氢制甲酸甲酯；八十年代初日本三菱瓦斯公司实现了工业化。此法反应式如下：



工艺过程为：将加热到 250~350℃ 的甲醇蒸气导入管内填充催化剂的列管式反应器中，热载体经加热炉加热后在管间循环，反应气体通过冷却进入分离器，未冷凝的气体送入吸收塔，用甲醇喷淋吸收，氢气和副产的气态物从塔顶排出；吸收液体与来自分离器的液体一起加入精馏塔，甲酸甲酯从精馏塔顶馏出而得成品，釜底的甲醇则返回反应系统^[26、27]。吨产品原材料和动力消耗见表 2.3。

表 2.3 甲醇脱氢制甲酸甲酯吨产品消耗定额^[28]

指标	消耗定额	指标	消耗定额
甲醇(工业一级)/t	1.38	冷却水/m ³	300
脱氢催化剂(专用)/kg	1.00	电/kW.h	558
蒸汽/t	4.50	原料煤/t	0.40

注：公用工程消耗因建厂条件不同有较大差别；电包括冷冻用电；吨产品可副产 H₂ (85%) 800-1000m³。

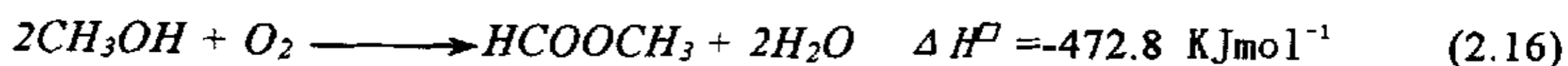
三菱瓦斯公司在这种工艺中，采用铜系催化剂 (Cu-Zr-Zn)，于常压下进行甲醇脱氢，所得的产率达 50%，选择性约 90%，MF 的时空收率达 300 g/L·h^[29, 30]。

华东理工大学工业催化研究所研究了常压下甲醇脱氢制甲酸甲酯的膜催化反应。采用离子交换法制备的铜复合膜在 160-260℃ 表现出较高的反应活性，240℃ 时甲醇转化率和甲酸甲酯收率分别为 57.3% 和 50.0%^[31]。

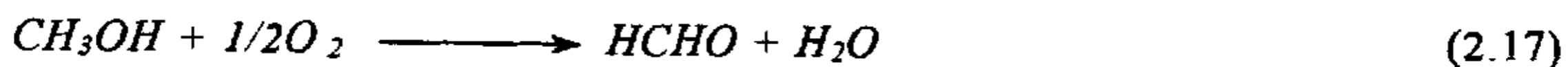
此法工艺特点是：反应可在常压下进行，生产过程简单，生产成本仅为直接酯化法的一半。

2.3.3 甲醇氧化脱氢法

甲醇氧化脱氢法^[6]其反应式如下：



此反应在 SnO₂-MoO₃ 催化剂上进行。当 Sn/Mo=7/3 (原子比)、反应温度为 160℃，投料速率分别为：CH₃OH = 6.3 × 10⁻² mol/h, O₂ = 4.0 × 10⁻² mol/h, N₂ = 9.1 × 10⁻² mol/h 时，催化剂活性最高，此时甲醇转化率为 92%，MF 选择性为 90%。甲醇氧化为 MF 的反应过程为：



首先甲醇氧化为甲醛；然后甲醛进一步被缩合为 MF。采用 SnO₂-MoO₃ 催化体系对 MF 的生成有利，而在 MoO₃ 上几乎不生成水，只有甲醛生成。

国内华南理工大学郑林等人进行了该法的催化剂研究^[32]。结果表明：以其沉淀法制备的 V-Ti-O 体系催化剂，在 428K 温度下，醇氧摩尔比为 1:1，甲酸甲酯的选择性为 82.51%，最大产率 71.26%。

此法与甲醇在铜基催化剂上脱氢制 MF 的催化反应相比，由于它是放热反应，因此，反应温度较低，但此反应过程中需消耗氧，且有副产物生成，并有生成甲

醛的竞争存在，故 MF 的选择性较低。此法有待进一步研究开发。

2.3.4 合成气一步合成法

国内中科院成都有机化学所^[33, 34]采用 $CuCl$ 系催化剂及代号为 MXL 与 MXC 系催化剂，在温度 $90^{\circ}C$ 、压力 $4\sim 6 MPa$ 条件下，采用合成气为原料 ($H/CO=1$) 直接合成 MF 和甲醇，甲醇/MF $\approx 70/30$ (mol)。其反应式如下：



反应产物中甲醇与 MF 的重量比可以通过改变工艺条件和催化剂组分子予以调节。提高合成气中一氧化碳浓度及降低反应温度，可以增加甲酸甲酯的产率。这种新工艺是近年来发展起来的，具有工艺简单、反应条件不苛刻、原料廉价易得，其成本比甲醇羰基化法降低 25%-30% 等优点，有很好的工业化前景。

2.3.5 二氧化碳法

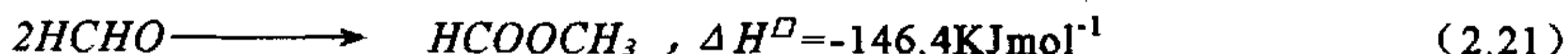
在三氟化硼 (BF_3) 的甲醇溶液中，以铱的络合物为催化剂，通入二氧化碳和氢气，在 $100^{\circ}C$ 和 $6 MPa$ 压力下反应而得^[6, 35]。反应式为：



用二氧化碳合成甲酸甲酯有许多优点，因为二氧化碳是大气中取之不尽的原料，而且如果这种工艺能被大规模采用，则可以解决大气层中由二氧化碳过量引起的环境温室效应，并能够解决能源危机问题。但是，二氧化碳非常稳定，不易活化，所以，选择良好的催化剂很困难，且催化剂的制备较复杂。另外，目前用这一方法所得产物的收率不高，氢源也是一个值得重视的问题。

2.3.6 甲醛二聚制甲酸甲酯

甲醛二聚生成甲酸甲酯的反应为 Tishenko 型反应 (分子间氧化还原反应)，其反应式为：



甲酸与甲醇通过酯化作用的 Canni-Zaro 反应也可制得甲酸甲酯：



使用的催化剂为 $RhCl(CO)(Ph_3P)_2$ 。若在 $Cu-Zn$ 、 Cu/SiO_2 和 SnO_2-WO_3 催化体系中进行，效果更佳^[3]。

2.3.7 甲醇羰基化法

甲醇液相羰基化法的反应方程式为：



有许多种催化剂可以促进该反应的进行，例如，含 Ni、Co、Fe、Ru、Pd、Pt 等金属的金属羰基化合物；有机含氮化合物催化剂；强碱性阴离子交换树脂催化剂；甲醇钠或甲醇钾催化剂等。当前工业上应用最广泛，制备简单、经济的是甲醇钠催化剂^[28、36]。

工业上使用甲醇钠或甲醇钾合成甲酸甲酯的反应条件是：温度为 80~100℃；压力为 4.9~9.8MPa；甲醇转化率为 40-50%^[37、38]。该催化剂的突出优点是制备简单，对一氧化碳纯度要求不高。缺点是时空收率低，催化剂与产物需进行分离，反应不能连续进行。

2.4 甲酸甲酯国内外生产及市场情况

2.4.1 国外情况

美国、德国、日本及前苏联都开发了甲酸甲酯的新合成工艺（见表 2.4），并已大规模工业化。

表 2.4 国外甲酸甲酯生产状况^[28]

公司名称	工艺路线	能力 (t/a)	占世界产量 (%)
美国伦纳德公司	甲醇羰基化	——	——
美国空气产品公司	甲醇脱氢	7000	3.2
美国 Brook Haven 国家试验室	CO 和 H ₂ 合成	——	——
美国 EVENS	CH ₃ OH、CO ₂ 、H ₂ 合成	——	——
美国杜邦公司	——	41000	18.5
德国 BASF 公司	甲醇羰基化	60000	27
巴西 BASF 公司	——	6000	2.7
日本三菱瓦斯公司	甲醇羰基化，甲醇脱氢	10000	4.5
日本三井石油化工公司	甲醇脱氢	26000	11.7
加拿大 Chinook	——	10000	4.5
墨西哥 Celanese Mexicana	——	6000	2.7

西班牙化学	——	5000	2.3
英国 ICI-石油公司	——	15000	6.7
韩国化肥公司	——	8000	3.6
德国 Leuna WerRe	——	1000	4.5
比利时 Gent 公司	——	18000	8.1

2.4.2 国内生产情况

我国甲酸甲酯工业始于 70 年代，现主要生产状况见表 2.5。

表 2.5 我国甲酸甲酯生产状况^[28]

单位	工艺路线	规模
广东江门市农药厂	直接酯化法	——
东北第六制药厂	直接酯化法	——
天津化学试剂厂	——	试剂级
上海化学试剂厂	——	试剂级
江苏武进化肥厂	甲醇脱氢（两套）	2000 t/a
成都有机所	甲醇羰基化法	2500 t/a
济南石化集团股份有限公司	甲醇羰基化法	1000 t/a
厦门大学	甲醇羰基化法	——
山东鲁化集团公司	甲醇液相羰基化法	1000 t/a
天津华升化工有限公司 ^[39]	——	400 t/a
淄博富丰化工有限责任公司 ^[40]	——	1600 t/a
肥城阿斯德化工有限公司 ^[41]	——	5000 t/a
兖矿鲁南化肥厂 ^[42]	——	1000 t/a
辽宁省盘锦市新兴化工有限公司 ^[43]	——	2500 t/a
昆阳磷肥厂	黄磷尾气羰基化法	300 t/a

2.4.3 市场情况

近两年来甲酸甲酯市场情况非常稳定，据美国化工市场导报报道，工业级甲酸甲酯价格为 0.804 美元/kg，纯品为 1.09 美元/kg。

表 2.6 我国甲酸甲酯的市场状况^[44]

规格	价格（元）

AR, 500ml	64
CP, 500ml	99
GC, 10ml	41.89
工业级 ($\geq 95\%$), 1 吨	5700

2.5 甲醇羰基合成甲酸甲酯

2.5.1 甲醇羰基化法合成甲酸甲酯的研究进展

2.5.1.1 国外的研究进展

发现甲醇羰基化至今已有一百多年的历史, 当时 *M. B. ePTPO* 发现了一氧化碳和苛性碱生成甲酸盐的反应。1914 年, *A. Ж. Та. Лер* 在 190 °C, 15~30 MPa 压力及绝对脱水条件下, 由 CO 与乙醇钠反应合成了甲酸乙酯。

甲醇羰基化合成甲酸甲酯的第一个专利是德国巴斯夫公司在 1925 年获得的, 并在此基础上开发成功甲酸甲酯氨化, 再酸解生产甲酸的工业方法。它是在 CO 分压为 1.97~19.7MPa, 反应温度 70-80 °C 及碱性催化剂 (如甲醇钠或甲醇钾) 存在下, 甲醇羰基化生成甲酸甲酯, 其反应式为:



1978 年 UCB 公司将上述方法改进为中压技术操作, 该工艺由 3.0~4.0MPa 的 CO, 在 80 °C 催化下, CO 与甲醇反应, 反应液经外循环冷却, 控制甲醇的转化率, 连续引出的反应液经蒸馏获得纯度 97.5% 以上的甲酸甲酯, 未转化的甲醇经处理返回反应器再利用。技术上采用高浓度 CO 和强化气液接触的外循环反应, 移走反应热, 防止了设备管道堵塞现象。该反应没有常量级的副反应, CO 收率在 90% 左右。因原料中采用 CO 作为基本原料, 较大的动力消耗仅是把 CO 压缩到 3.0~4.0MPa, 所以使得生产成本大大下降^[45]。

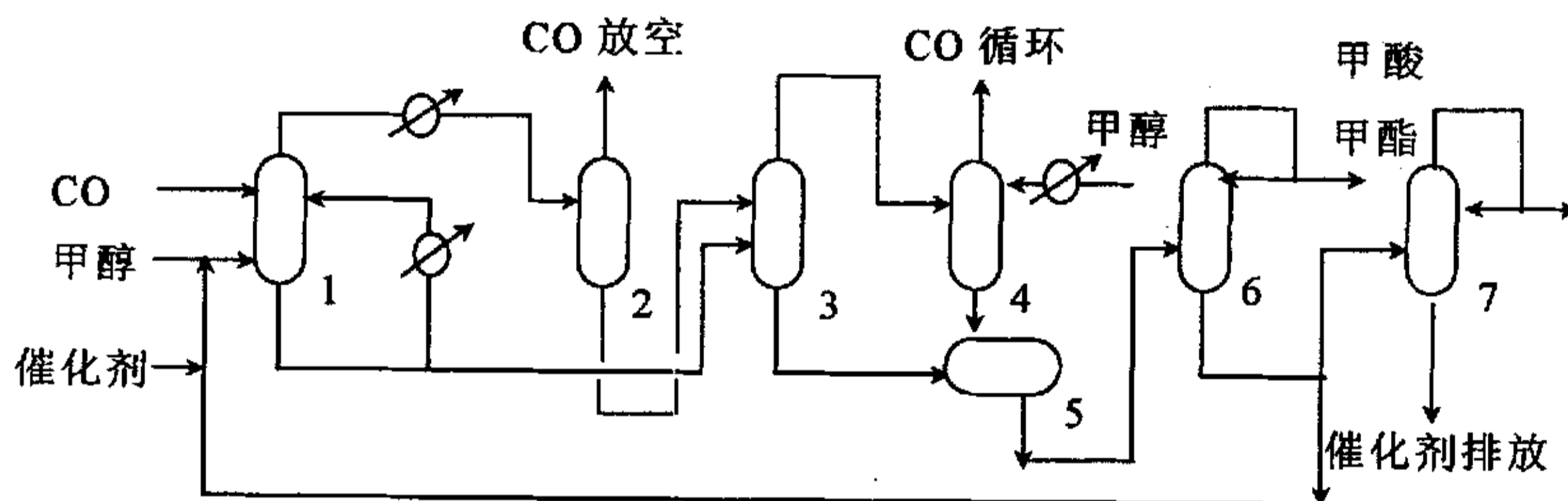
日本三菱瓦斯公司^[29, 30]用一氧化碳在低压气相条件下与甲醇反应生成甲酸甲酯。催化剂以铜-锆为主, 含磷酸盐等辅助组分的多组分催化剂。由于该技术以甲醇为原料, 不受地理条件制约, 而且装置结构简单, 容易进行, 具有重大的工业价值。

1979 年, 美国伦纳德公司等^[32, 46]联合开发出使用低浓度的甚至是不经过净化的 CO 与甲醇合成甲酸甲酯。他们提出, 如果 CO 中 CO₂、H₂O 和 O₂ 的含量是

在百分之几的话，则使用浓度不低于 50% 的 CO 实现甲醇羰基化制甲酸甲酯是可能的。气体中含有 H_2 和 N_2 不会引起任何附加的麻烦。根据气体中的浓度采用不同的反应器类型：CO 浓度为 50~90% 时采用一级全混反应器；CO 浓度大于 90% 时采用二级逆流反应体系。

八十年代初，BASF 公司已掌握了由 CO、甲醇羰基化制甲酸甲酯，进而制 10 万 t/a 甲酸的生产，主要采用甲醇和 CO 合成甲酸甲酯与酯的水解生产线^[47]。其生产甲酸甲酯工艺流程如图 2.3 所示。

在 $80^\circ C$ 、4.5 MPa 条件下，甲醇和一氧化碳送入反应器。反应器装有甲醇钠催化剂（甲醇钠溶于甲醇中）。甲醇和一氧化碳原料必须是基本上无水以防止催化剂水解，导致生成不溶解的甲酸钠而造成污染与堵塞。反应器底部出来的反应物进入气-液分离塔，反应器顶部出来的气体混合物经洗涤塔冷却，使其中甲酸甲酯、甲醇在进入气-液分离塔前冷凝，少量 CO 等不凝气排放；气-液分离塔顶废气冷却后送入吸收塔，用冷甲醇洗涤其中的甲酸甲酯和甲醇蒸汽。分离塔底及吸收塔底的液相产物再送入重组份塔。含有催化剂的甲醇碱液循环使用，不溶解的失活催化剂从重组份塔底排出。BASF 公司^[35]还报道，当催化剂甲醇钠的浓度为 2% 左右，使用 99% 一氧化碳，甲醇和一氧化碳的单程转化率分别为 30% 和 95%，甲酸甲酯的时空收率为 $800 g \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ 。



1- 合成反应器 2-洗涤塔 3-气-液分离塔 4-吸收塔
5-中间贮槽 6-精馏塔 7-重组分塔

图 2.3 甲醇羰基化生产甲酸甲酯工艺流程

前苏联科学院^[48]系统开发出由甲醇羰基化合成甲酸甲酯的工艺技术，1991 年在隆拉托夫生产厂建设一套包括在甲酸生产范围内的甲酸甲酯合成装置投入运行，甲酸生产设计能力为 4 kt/a。

2.5.1.2 甲醇羰基化法国内的研究进展

中科院成都有机所^[49, 50]研究了在甲醇钠存在下, 间歇式甲醇催化羰基化反应和流动系统连续化模型试验。间歇法运转的实验证明, 在反应温度 50~80℃, CO 分压 1.6-3.9 MPa, 催化剂浓度 0.15~1.5 mol·L⁻¹ 范围内, 反应对 CO 为一级; 甲酸甲酯是唯一产物; 并考察了 CO 分压、反应温度、催化剂浓度等对反应速率的影响, 发现温度越高, 达平衡时间越短, 平衡转化率越低, 甲醇即使在较低的 CO 分压 (1.6 MPa) 及温度 (50℃) 下反应仍具有相当的反应速率; 当催化剂浓度处于 0.15 mol·L⁻¹~0.90 mol·L⁻¹ 范围内时, 反应速率常数随催化剂浓度线性上升, 当催化剂浓度高于 0.90 mol·L⁻¹ 时, 不保持线性关系, 而且当催化剂浓度高于 0.90 mol·L⁻¹ 时, CO 的平衡转化率显著降低, 因此, 他们认为间歇式甲醇催化羰基化工业过程催化剂浓度应在 0.6-0.9 mol·L⁻¹ 为好。实验室规模的甲醇催化羰基化制甲酸甲酯连续化模型试验表明, 使用浓度>80%、水含量低于 20ppm 的 CO, 水含量<300ppm 的工业甲醇和工业醇钠, 在反应温度 80~100℃、反应压力 4.0~6.0MPa (CO 分压为 5MPa 左右最佳)、催化剂浓度 0.3~0.6 mol·L⁻¹、CO 空速 200~300 h⁻¹、反应气体和液体均不循环的条件下, CO 单程转化率及甲酸甲酯单程收率均达 95%, 甲酸甲酯时空产率可达 600 g/L·h, 除甲酸甲酯外, 没有副产物。同时考察了 CO 分压、反应温度、CO 空速、催化剂浓度对反应的影响: 随反应压力的增加, 甲酸甲酯时空产率和一氧化碳单程转化率大幅度上升, 因此, 提高 CO 分压对传质和化学反应均有利; 当反应温度控制在 80~90℃, 在所采用的催化剂浓度、CO 分压及 MeOH/CO 摩尔比等条件下反应, 可保证反应器平稳操作; 随着 CO 空速的增大, CO 转化率降低, 甲酸甲酯时空产率增大, 因此, 可调节 CO 空速来调整 CO 转化率及相应的生产能力; 当催化剂浓度增加 1 倍, 甲酸甲酯时空产率增长 40%, 即增加到原值的 1.4 倍。

华南理工大学^[51]以甲醇钠为催化剂, 考察了甲醇羰基化合成甲酸甲酯的最佳工艺条件。当反应温度为 80℃, 压力为 4.90 MPa, 催化剂浓度为 0.7 mol/L 时, 甲酸甲酯收率可达 67.5%; 同时对多种有机物助催化剂进行了实验筛选, 发现通过添加特殊助催化剂, 可提高甲酸甲酯的收率, 并可降低合成压力。但反应是在间歇条件下进行的, 与连续过程有所差异。

厦门大学^[52]研究开发直接使用含一氧化碳的废气, 仅经水洗、碱洗、干燥等简便处理, 直接合成甲酸甲酯的工艺路线, 使甲醇羰基化的优越性更为明显。

济南石油化工二厂^[25]在进行 300t/a 甲酸新工艺中试中, 采用了甲醇羰基化生产甲酸甲酯, 中试结果表明: 甲醇羰基化发比直接酯化法, 其甲酸甲酯的成本可降低 60%, 是一项经济效益显著的生产工艺。

昆明理工大学苏畅^[53]研究了在以甲醇钠为主催化剂的条件下, 甲醇与 CO 的催化羰化反应, 考察了反应温度、CO 分压、催化剂浓度、催化剂活性助催化剂以及原料的纯度等对反应的影响。实验证明: 在一定反应温度 (80℃), CO 分压 (4.0 MPa), 催化剂浓度 (0.4 mol/L), 助催化剂 DMF 浓度 (1.74 mol/L) 条件下, CO 转化率可达 95.5%, 甲醇单程转化率可达 39.83%, 甲酸甲酯的时空收率可达 167.7 g/h.L。同时, 在实验中对助催化剂的研究表明: 助催化剂的加入虽可以加快反应速率, 但压力不能过高或过低, 要使助催化剂达到最高助催化效率, 加快反应的进行, 压力最好在 3.6-4.1 MPa 的范围内。

昆明理工大学章江洪^[45]也在甲醇钠为主催化剂的条件下, 对甲醇与 CO 的催化羰化进行了研究, 考察了不同助催化剂的助催化效果, 在反应条件为 80℃, 压力为 3.8Mpa, 催化剂浓度为 0.4mol/L, 浓度为 2mol/L 的吡啶为助催化剂下, 获取最大平均反应生产强度的反应时间为 85min (间歇时间为 60min)。同时进行了动力学考察, 证实了在甲醇的羰化速率在 60℃~90℃范围内, 对 CO 为一级。

昆明理工大学宋麟^[54]研究了以 DMSO 做助催化剂, 甲醇钠为主催化剂, 甲醇与 CO 的催化羰化反应。考察了以 DMSO 做助催化剂时, 在反应条件为 80℃, 压力为 3.8Mpa, 催化剂浓度为 0.3808mol/L 下, 获取最大平均反应生产强度的反应时间为 100min (间歇时间为 90min)。同时进行了动力学考察, 证实了在甲醇的羰化速率在 60℃~90℃范围内, 对 CO 为一级, 70℃下的速率常数为 0.0396L/mol.min, 是不加助剂的 1.36 倍。

昆阳磷肥厂通过了利用黄磷尾气经甲酸甲酯制甲酸的中试研究, 在反应条件为 80℃, 压力为 4.0Mpa, 主催化剂甲醇钠浓度为 0.4mol/L, 助催化剂 DMF 浓度为 2mol/L, 实现了产量为 300t/a 的目标。

2.5.2 甲醇羰基化合成甲酸甲酯的催化剂体系

甲醇羰基化合成甲酸甲酯的重点是确定最佳的反应条件、选择适当的催化剂体系, 目的是提高甲酸甲酯收率以及甲醇、CO 的转化率, 降低合成压力等。

2.5.2.1 金属催化剂

金属催化剂多使用金属羰基化合物, 金属基有 Ni、Co、Fe 及 Ru、Pd、Pt 等。Gross 和 Ford 对钨催化剂也作过研究, 此外, 钨钼的羰基化合物也可作为甲醇羰基化反应的催化剂^[28]。

该体系的优点是单位催化剂能生产出较高的 MF, 约为 200~300 mol/mol 催化

剂，很有开发前景；缺点是消耗贵金属，催化剂制备也较复杂，反应时间较长，一般要 18~24 小时，目前尚未见有工业化的报导。

2.5.2.2 有机含氮化合物催化剂

华南理工大学黄仲涛等^[55]考察了有机含氮化合物与助剂协同作用催化甲醇羰化的最佳工艺条件，指出在温度为 70℃，压力为 4.9 MPa，反应时间为 2~3 小时的条件下，甲酸甲酯的摩尔收率近 80%，大大超过甲醇钠催化剂的收率。使用这种含氮催化剂的缺点在于制备较复杂，成本比用甲醇钠高。

中科院成都有机所刘兴泉等^[56]研究了 1,5-二氮杂双环[4,3,0]壬烯 (DBN) 在甲醇羰化反应中的应用，得出适宜的温度为 70-95℃，甲酸甲酯时空收率有 45.7gL⁻¹h⁻¹，添加环氧丙烷后，可使 DBN 的羰化催化活性提高约 20 倍，甲酸甲酯时空收率达 904 gL⁻¹h⁻¹。

2.5.2.3 强碱性阴离子交换树脂催化剂

以强碱性阴离子交换树脂作催化剂的甲醇羰基化反应正处于探索阶段。这种催化剂的最大优点是它与反应物、产物完全不混溶，过程连续，操作方便。但是，MF 收率低，一般为 12wt%。

还有报道说日本三菱瓦斯化学公司用一氧化碳在低压、气相条件下与甲醇反应生成甲酸甲酯。催化剂以铜-钴为主，含磷酸盐等辅助组分的多组分催化剂^[30]。

2.5.2.4 甲醇钠、甲醇钾碱性催化剂体系

碱金属甲醇化物是目前最有效的羰化催化剂，甲酸甲酯工业生产用的催化剂主要是甲醇钠、甲醇钾等碱性催化剂。此过程中碱催化剂的作用是将分子中的氢氧键活化，形成甲氧基离子，后者受到 CO 的进攻而完成羰化。碱金属甲醇化物的羰化活性取决于其离解能力，亦即取决于其电离势，羰化活性与电离势应成反相关关系。

羰化活性次序： $\text{CH}_3\text{OK} > \text{CH}_3\text{ONa} > \text{CH}_3\text{OLi}$ ，

电离势次序： $4.32\text{V}(\text{K}) < 5.12\text{V}(\text{Na}) < 5.36\text{V}(\text{Li})$ 。

甲醇钾的活性虽略高于甲醇钠，但价格要贵得多，因此，目前唯一工业化的羰化催化剂是甲醇钠。其突出优点是选择性高，甲酸甲酯是唯一产物。但是，单一甲醇钠组成的一元催化剂体系也有其严重缺点：1. 它对原料甲醇及 CO 中所含的水和 CO₂ 高度敏感；2. 在中压 ($P_{\text{CO}} < 6\text{MPa}$)、低温 ($< 90^\circ\text{C}$) 条件下，使用浓度 $\geq 0.3\text{mol/L}$ 才有足够的活性，但随着甲醇钠浓度的增高，它与水和 CO₂ 间的反应速度也随之

加快, 导致催化剂失活很快, 同时导致装置堵塞^[28]。

2.5.2.4.1 主催化剂

MF 工业生产用的催化剂主要是甲醇钠、甲醇钾等碱性催化剂。用这类催化剂运转的工艺操作参数为: 反应温度在 80℃ 左右, 反应压力 4.5 MPa 左右, 催化剂浓度 2wt% 左右。此过程中碱催化剂的作用是将分子中的氢氧键活化, 形成甲氧基离子, 后者受到 CO 的进攻而完成羰化。该催化剂的突出优点是制备简单, 来源广泛, 对一氧化碳纯度要求不高; 主要缺点是甲醇转化率不高, 为 30% 左右。

2.5.2.4.2 助催化剂

甲醇羰化反应为一放热、体积减小的可逆反应, 热力学要求低温、高压。因此, 为提高过程的经济效益, 采用低温低压工艺过程, 就必须研制出在低温、低压条件下有足够活性的催化体系, 这正是助催化剂研制的目的。

前苏联 Tagaev 等研究了添加聚乙二醇和吡啶作为助催化剂, 构成三元催化体系, CO 单程转化率达 90%, 助催效率为不用助催化剂的 1.32 倍。

中科院成都有机所杨迎春等^[57]开发了一种新型的 Cu-PT 催化剂和甲醇钠组成的复合催化体系, 反应产物甲酸甲酯和甲醇的总选择性接近 100%, 甲酸甲酯的选择性达 90% 以上。

中科院成都有机所吴玉塘等^[58]对多元催化体系中的助剂作了系统的研究, 实验得出: 要成为甲醇钠催化的甲醇羰化反应的高效助催化剂, 强极性和非质子型这两条件缺一不可。通过加入高效助催化剂, 可在较低操作压力及低甲醇钠浓度下使甲醇高效地羰化为甲酸甲酯, 在降低设备费用和过程能耗的同时避免设备堵塞。

昆明理工大学苏畅^[53]对助催化剂 DMF 的研究表明: 助催化剂的加入虽可以加快反应速率, 但压力不能过高或过低, 要使助催化剂达到最高助催化效率, 加快反应的进行, 压力最好在 3.6-4.1 MPa 的范围内。

昆明理工大学章江洪^[45]、宋麟^[54]对助催化剂吡啶、二甲基亚砷的研究表明: 吡啶和二甲基亚砷都有较好的助催化作用, 吡啶可使 CO 转化率达 95.58%, 甲醇单程转化率达 42.95%, 甲酸甲酯的最大时空收率达到 320g/L·h, 是不加助剂的 1.26 倍, 并且当反应时间为 90min 时, 可使甲醇转化率提高 30.45%; 二甲基亚砷可使 CO 转化率达 84.56%, 甲醇单程转化率 54.92%, 速率常数是不加助剂的 1.36 倍。同时对吡啶和二甲基亚砷助催化甲醇与 CO 合成甲酸甲酯反应进行动力学研究表明, 吡啶和二甲基亚砷的加入均使反应的活化能降低。

第三章 甲酸甲酯合成的研究方法

3.1 实验研究方案

3.1.1 实验原理

在一定的温度、压力下，以甲醇钠为催化剂，一氧化碳与甲醇发生反应生成甲酸甲酯。甲醇液相羰化制甲酸甲酯的反应方程式如下：



3.1.2 实验原料

3.1.2.1 一氧化碳

一氧化碳 (CO)，含量为 99.9%，从梅塞尔气体有限公司购买。

一氧化碳 (Carbon monoxide)，简称 CO，分子量 28.01，无色无味气体，密度 1.25 比空气略小，难溶于水 (1 体积溶解 0.02 体积 CO)，沸点 -151.8℃，与氧气燃烧时容易爆炸，是煤气和水煤气的主要成份，主要用于燃烧发热。也是一碳化学工业的重要原料。

CO 通过呼吸侵入人体，便会中毒，CO 与血红蛋白结合能力比氧气强，使血红蛋白尚失载氧能力造成人体缺氧，中毒症状表现为头昏、眩晕、耳鸣、恶心呕吐，严重者瘫痪，意识不清、深度昏迷。空气中 CO 容许含量为 30 毫克/m³[6]。

3.1.2.2 甲醇

无水工业甲醇，含量 ≥ 99.5%，含水量 ≤ 0.05%，云南通海甲醛厂生产。

甲醇 (Methanol)，分子结构式：CH₃OH，分子量：32.04。又名木醇，是一种重要的基本有机醇类原料和溶剂。

物化性质：无色透明易燃易挥发的极性液体。纯品略带乙醇气味，粗品刺鼻难闻。凝固点 -97.8℃，相对密度 (D₄²⁰) 0.7914，蒸汽相对密度 1.11 (空气=1.00)，沸点 65℃，闪点 (开口) 16.0℃，12.2℃ (闭口)。自燃点 473℃，折射率 (n_D²⁰) 1.3288，表面张力 (25℃) 45.05 mN/m，蒸汽压 (20℃) 12.265 Kpa，粘度 (20℃) 0.5945 mPa·s，能于水、乙醇、乙醚、苯、酮类和大多数其它有机溶剂混溶。蒸汽与空气形成爆炸性混合物，爆炸极限 6.0~36.5% (体积)。

毒性和防护：甲醇为有毒化工产品，对人体的神经系统和血液系统影响最大，其蒸汽能损害人的呼吸道粘膜和视力。甲醇在水和血液中具有很高的溶解度，对于视神经危害最为严重。人误饮入 5~10ml 甲醇就会严重中毒，造成双目失明，大量饮入甲醇会导致死亡。甲醇可经消化道、呼吸道及皮肤渗透入人体导致中毒。在空气中，甲醇常规允许浓度为 $5\text{mg}/\text{m}^3$ ；工业废水允许其排放的浓度不大于 $200\text{mg}/\text{L}$ ^[6]。

3.1.2.3 甲醇钠


甲醇钠，中试工业用原料，上海购买。

甲醇钠 (Sodium methoxide)，分子式为 CH_3ONa ，分子量为 54。甲醇钠是白色易燃细粉末，溶于甲醇、乙醇，其水溶液具有腐蚀性。

甲醇钠具有强烈的腐蚀性，能刺激眼睛和鼻子，因此接触甲醇钠时要穿戴好防护用品，避免皮肤与之直接接触。

3.1.2.4 吡啶

吡啶，含量 $\geq 99.5\%$ ，含水量 $\leq 0.05\%$ ，浙江温州东升化工试剂厂生产。

吡啶 (Pyridine) 又名氮杂苯，结构式： 是一种重要有机合成原料和溶剂。

无色或淡黄色有吸湿性的液体，有很苦的特殊臭味。熔点 -42°C ，沸点 115.56°C ，相对密度 0.9827 (20°C)，折射率 1.50919 (21°C)，闪点 20°C ，自燃点 482°C 。溶于水、醇、醚及多种有机溶剂。易燃、易爆，爆炸极限 1.8%~12.4% (体积)。

本品有毒，能使神经中枢麻醉；由于它极臭，空气中含量达 30×10^{-6} 时，大部分人便不能忍受^[6]。

3.1.2.5 二甲基亚砜

二甲基亚砜，含量 $\geq 99.5\%$ ，含水量 $\leq 0.05\%$ ，上海化学试剂公司生产。

二甲基亚砜 (Dimethylsulfoxide) 简称 DMSO，结构式： $\text{CH}_3-\text{SO}-\text{CH}_3$ ，又名二甲亚砜，是一种重要的有机溶剂和有机原料。

无色无臭透明有微苦味的液体，熔点 18.45°C ，沸点 189°C ，相对密度 1.1014 (20°C)，折射率 1.4783 (20°C)，闪点 95°C (开杯)。极性高，渗透性强，具有吸湿性。溶于水、乙醇、丙酮、乙醚、苯和氯仿，不溶于乙炔以外的脂肪烃化合物。在空气中的燃烧极限下限 (100°C) 为 3%~5% (体积)，上限为 42%~61.3% (体积)，对酸不稳定，能发生络合、氯化、氧化、还原，聚合等化学反应。毒性

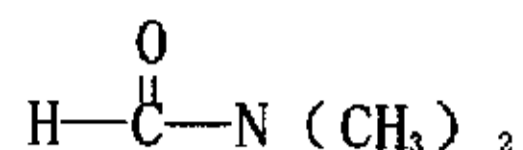
极低^[6]。

3.1.2.6 N, N-二甲基甲酰胺

N, N-二甲基甲酰胺, 含量 $\geq 99.5\%$, 含水量 $\leq 0.05\%$, BASF 公司生产。

N, N-二甲基甲酰胺 (N, N-Dimethylformamide), 简称 DMF。

分子式:



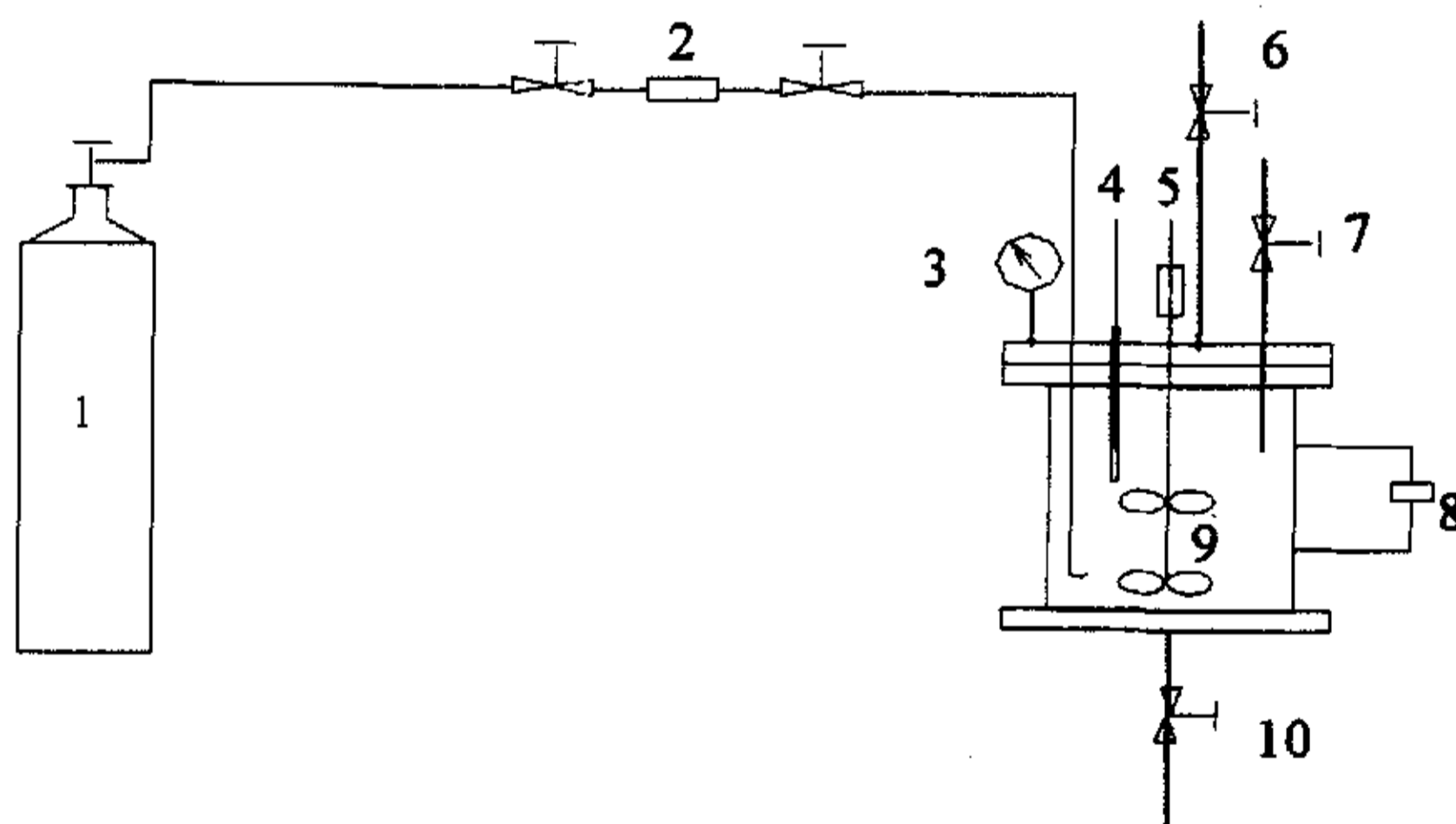
DMF 为无色液体。熔点 -61°C , 沸点 153°C , 相对密度 0.9445, 闪点 58°C , 燃点 410°C 。能与水和大多数有机溶剂以及许多无机液体混溶。

本品毒性较低, 其蒸汽与液体能刺激眼、皮肤和呼吸系统, 经常吸入低浓度蒸汽能损害肝脏。工作场所空气中最高允许浓度为 10×10^{-6} ^[6]。

3.1.3 实验装置和设备

3.1.3.1 实验设备

试验所用反应器为 2LGS—型强磁力回转搅拌不锈钢高压釜 (带有电加热和水冷却系统, 威海化工器械厂生产), 并用 GSH 型高压釜控仪控制搅拌转速以及反应温度, 用 D07—112M 型质量流量控制器 (北京建中机械厂生产) 计量原料气的质量流量。实验装置示意图如图 3.1。



- 1- 一氧化碳气瓶 2-质量流量控制器 3-压力表
4-热电偶 5-搅拌器 6-气体出口 7-液体加入口
8-反应釜控制仪 9-反应釜 10-釜液出口

图 3.1 甲酸甲酯合成的实验装置示意图

3.1.3.2 分析仪器

分析仪器为 1790 气相色谱仪，记录仪为 3295 积分仪（均为安捷伦科技上海分析仪器有限公司生产）。

分析条件为：

色谱柱： ϕ 1500 \times 3mm 不锈钢柱；

固定相：407 有机担体（60-80 目）；

柱温：140 $^{\circ}$ C；

进样器温度：160 $^{\circ}$ C；

热导池检测器温度：170 $^{\circ}$ C；

进样量：0.1~0.2 μ L。

3.1.4 甲酸甲酯合成实验操作过程

反应器（总体积为 2L）在实验开始前首先通过加料阀加入无水工业甲醇，开动搅拌器进行清洗，清洗结束将甲醇排掉。通过加料阀按比例加入甲醇和主催化剂甲醇钠以及一定量的助催化剂。加料结束，关闭加料阀。开动搅拌器，同时将温度设定到指定温度，打开控制仪升温开关，用电加热升温，同时打开一氧化碳气体进气阀，进行缓慢升压，当温度、压力都达到指定温度和压力时，记下升温、升压过程的工作时间（达到指定温度时，由于反应为放热反应，导致温度会继续升高，可通冷却水降温以使温度恒定）。在恒定温度、压力下，进行甲醇与 CO 的反应，定时记录数据（时间、温度、CO 瞬间流量以及累积流量），当 CO 的累积流量与甲醇进料量达到一定比例或反应速度明显减慢时，停止反应。由于甲酸甲酯的沸点低（在昆明约为 25 $^{\circ}$ C），因此出料前需用冷冻盐水降温，降至 10 $^{\circ}$ C 以下时出料。用气相色谱分析产品的组成及含量。

3.2 数据采集及处理

3.2.1 数据采集

定时记录质量流量计上 CO 瞬时流率的读数。该读数反映出 CO 进入反应器的流率大小，在恒温、恒压下，可以定量计算出 CO 的消耗速率（反应速率），确定适宜的反应时间。

定时记录下质量流量计上 CO 累积流量的读数。根据不同时刻的 CO 累积流量，

可计算出该时刻下的甲酸甲酯生成量及对应的时空收率、甲醇转化率及 CO 转化率。

在进行动力学实验时，定时记录 CO 分压的变化，通过了解 CO 分压随时间的变化情况，可以知道甲醇羰基化制甲酸甲酯反应的速率变化，对动力学方程的建立与反应机理的探讨提供依据。

3.2.2 数据处理

甲醇液相羰基化制甲酸甲酯的反应方程式见式 3.1，由反应式知一氧化碳与甲醇是等摩尔反应，同时生成等摩尔的甲酸甲酯，即生成甲酸甲酯的摩尔量与 CO 消耗的摩尔量、甲醇消耗的摩尔量相等。一氧化碳消耗的体积数由质量流量控制器读数计算出，这样在一定压力下，通过折算出消耗一氧化碳的摩尔量（甲醇过量，CO 可视为反应完全），可以知道甲醇消耗的摩尔量及甲酸甲酯所生成的摩尔量。

3.2.2.1 一氧化碳的消耗体积量 (L)

$$V_{CO耗} = V_{CO累} - V_{CO余} \times \frac{P_{出} \times T_0}{P_0 \times T_{出}} \quad (3.2)$$

式中： $V_{CO累}$ 为质量流量计所测出的 CO 的累积流量（L，标准状态下）； $V_{CO余}$ 为出料时扣除釜内液体后的空间体积（L，出料状态下）； $P_{出}$ 为出料时釜内压力（Pa）； $T_{出}$ 为出料时釜内温度（K）； P_0 、 T_0 为标准状态下气体的压力（101325 Pa）与温度（273.15K）。

3.2.2.2 甲醇转化率

由转化率的定义可知，转化率 = $\frac{\text{参加反应的原料量}}{\text{通入反应器的原料量}} \times 100\%$ ，可以得出

$$\text{甲醇转化率} = V_{CO耗} \times \frac{32}{22.4 \times m} \times 100\% \quad (3.3)$$

式中： $V_{CO耗}$ 为 CO 的消耗体积，22.4 为 1 摩尔理想气体在标准状态时的体积（L/mol）；32 为每摩尔甲醇的质量（g/mol）； m 为加入甲醇的克数（g）。

3.2.2.3 一氧化碳的转化率

$$\text{CO 的转化率} = \frac{V_{CO耗}}{V_{CO累}} \times 100\% \quad (3.4)$$

式中： $V_{CO耗}$ 为CO的消耗体积(L)； $V_{CO累}$ 为质量流量计所测出的CO的累积流量(L，标准状态下)。

3.2.2.4 甲酸甲酯的时空收率 STY (g/h·L)

时空收率 STY (简称空速) 是单位反应体积所能处理的反应混合物的体积流率，空速愈大，表明反应器的处理能力愈大。

$$STY = \frac{(V_{CO累} - V_{CO起始}) \times 60}{22.4 \times V_{反应器} \times (t_1 + t_2) / 60} \quad (3.5)$$

式中： $V_{CO累}$ 为质量流量计所测出的CO的累积流量(L，标准状态下)； $V_{CO起始}$ 为充压体积(L，标准状态下)；22.4为1摩尔理想气体在标准状态下的体积(L/mol)；分子中的60为每摩尔甲酸甲酯的质量(g/mol)；分母中的60为每小时有60分钟； t_1 为反应的时间； t_2 为间歇操作时间，本实验取 $t_2=90\text{min}$ ； $(t_1+t_2)/60$ 是实际操作所需要的总时间(h)； $V_{反应器}$ 为出料时所得合成液的体积(L)。

3.2.2.5 反应液中甲酸甲酯的浓度 C_R (mol/L)

$$C_R = \frac{V_{CO耗} / 22.4}{V_{反应液}} \quad (3.6)$$

式中： $V_{CO耗}$ 为CO的消耗体积(L)；22.4为1摩尔理想气体在标准状态下的体积(L/mol)； $V_{反应液}$ 为出料时所得反应液的体积(L)。

3.2.2.6 羰基化反应速率 (mol/L·min)

$$(-r_{CO}) = \frac{dN_{CO}}{V \times dt} = \frac{1}{V} \frac{\Delta n_{CO}}{\Delta t}$$

$$\text{又： } \Delta n_{CO} = \frac{P \times \Delta V_{CO}}{RT}$$

$$\text{因而： } (-r_{CO}) = \frac{P \times \Delta V_{CO}}{V \times \Delta t \times R \times T} = \frac{P \times V_{CO瞬}}{V \times R \times T} \quad (3.7)$$

式中： $(-r_{CO})$ 为CO的消耗速率(mol/L·min)； Δt 单位反应时间(min)； ΔV_{CO} 为单位时间内所消耗的CO的体积(L/min)； $V_{CO瞬}$ 为CO的瞬时流率(L/min)，可以从质量流量计读出； P 、 T 为标准状态下理想气体的压力(101325Pa)与温度(273.15K)； R 气体通用常数(8.314J/mol·K)； V 取反应液的体积(在高速搅拌下，反应釜内气液可较好的接触)。

第四章 助催化体系的研究

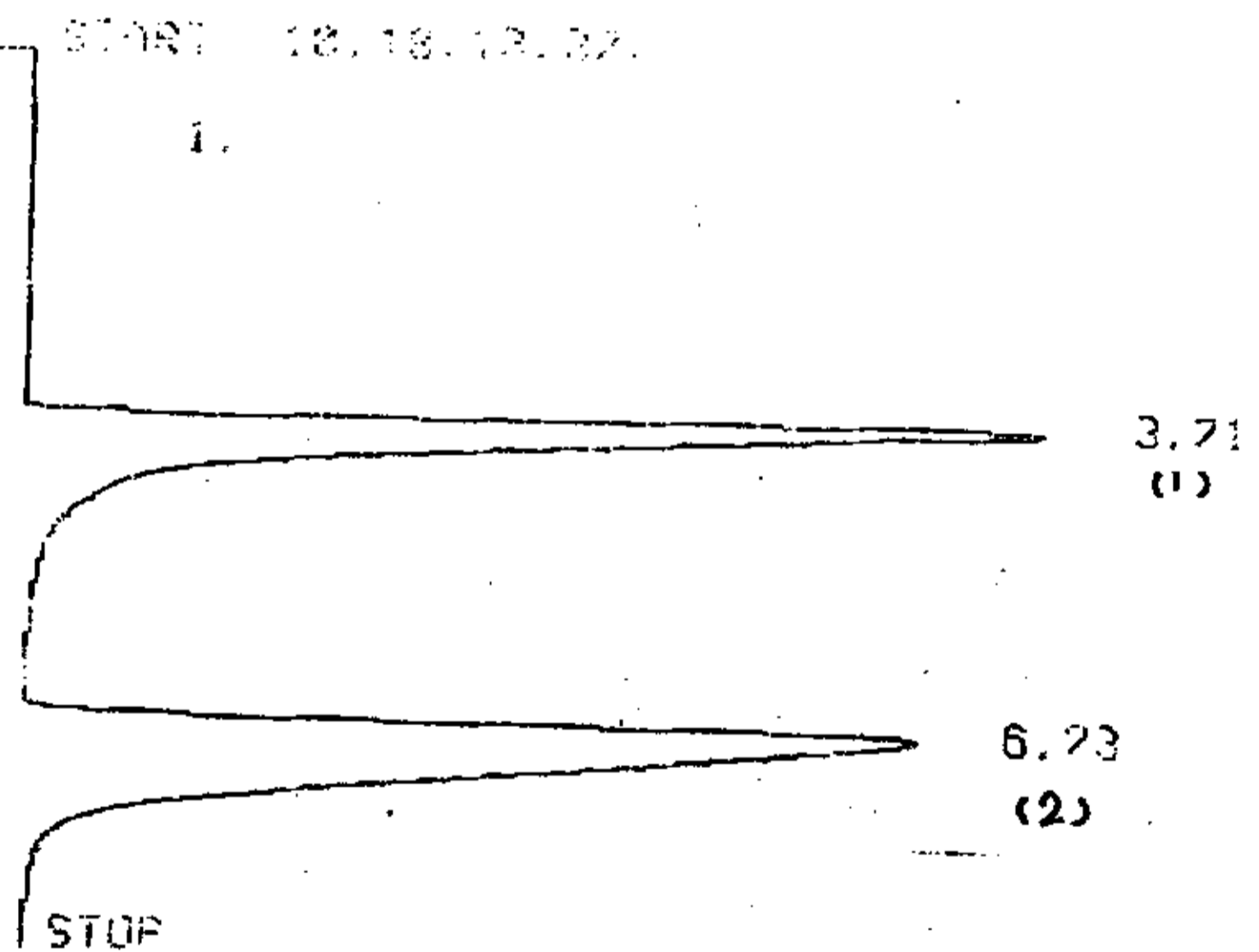
由作者对甲醇钠为主催化剂，加入助剂催化一氧化碳、甲醇液相合成甲酸甲酯以及根据昆明理工大学的研究结果^[45, 53, 54]，采用在主催化剂甲醇钠浓度为 0.4mol/L，压力为 3.8MPa，温度为 80℃的条件下，助催化体系浓度为 2mol/L，考察各催化体系对甲醇羰基化合成甲酸甲酯的影响。

以下为便于说明，将 A 代表吡啶，B 代表 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)，C 代表二甲基亚砷 (DMSO)，比例均为 mol 比。

4.1 多元助催化体系的选择性

在不同催化体系下，将反应后的釜液用气相色谱分析。

在稳定的色谱分析条件下，得到气相色谱图，用已知纯物质对照分析，由保留时间定性，其分析结果见图。



(1) 一甲醇, (2) 一甲酸甲酯

图 4.1 甲醇羰基化制甲酸甲酯气相色谱分析图

可知在甲醇钠催化体系下，甲醇羰基化合成甲酸甲酯的选择性是 100%，即甲酸甲酯是唯一产物，消耗掉的甲醇全部转化为甲酸甲酯。

4.2 一元助催化体系对反应的影响

分别用 A、B、C 和甲醇钠组成的一元助催化体系，催化合成甲酸甲酯，将不同催化体系下的反应情况进行比较^[45]。

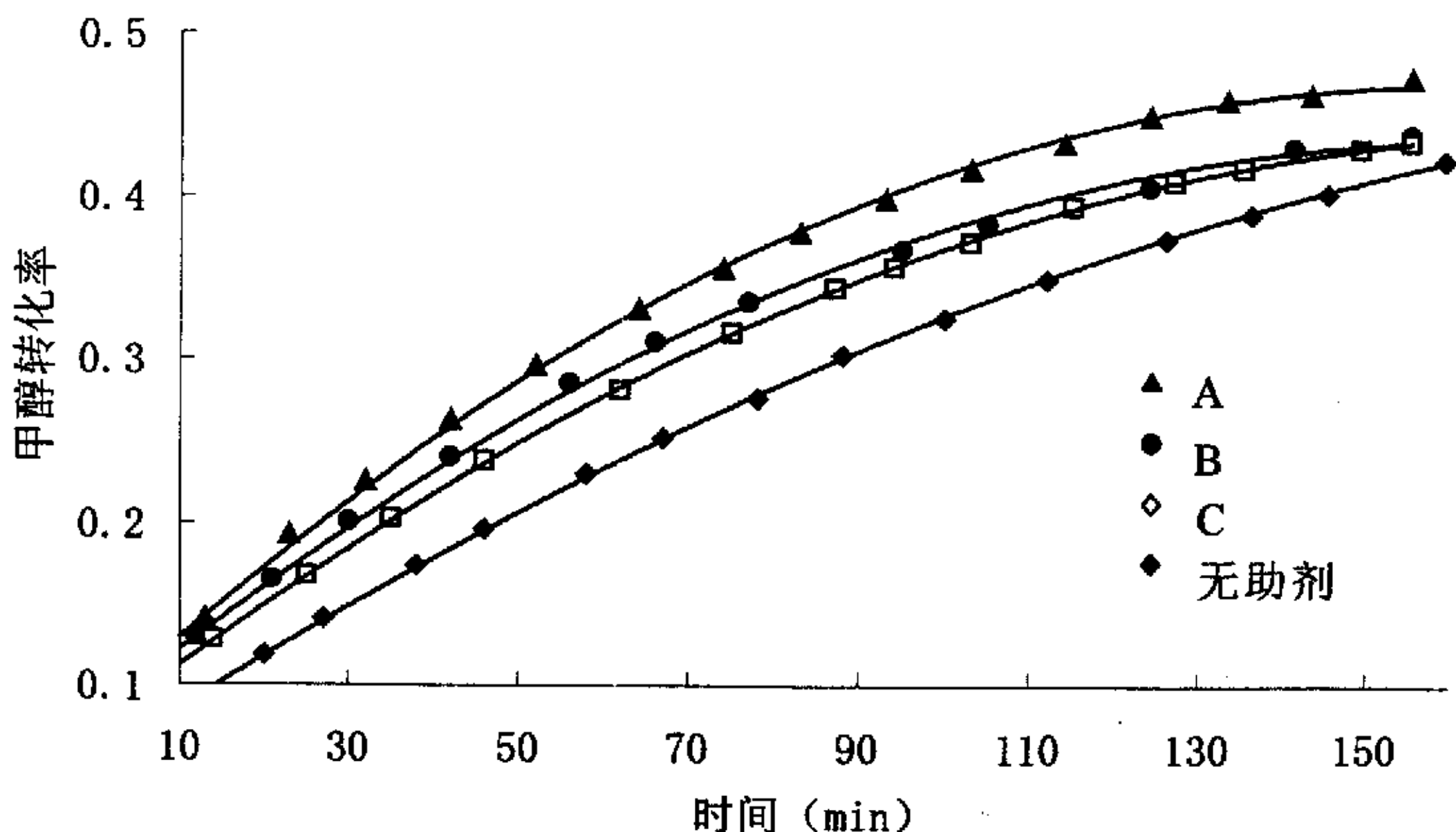


图 4.2 一元助催化剂下甲醇转化率与反应时间关系

因为甲酸甲酯是唯一产物，也就是从甲醇的转化率可以反映出甲酸甲酯的生成情况。从图 4.2 甲醇转化率与反应时间关系中可看出：在一定的反应温度、压力和催化剂浓度下，随着反应时间的延长，每种助剂的加入，都可使甲醇转化率在整个反应过程中都有不同程度的提高，尤其是 A 的提高程度明显高于其它两种助催化剂。甲酸甲酯合成反应在不同单一助催化体系下在 150 分钟都已达到平衡，A 助催化下甲醇的转化率最高，可达到 46.3%。

4.3 二元助催化体系对反应的影响

在一元助催化剂下，A、B、C 三种助催化剂都可提高甲醇的转化率，更有利于甲酸甲酯的生成，因此考虑利用多元催化剂体系，将三种助催化剂按一定的配比两两混合，构成二元助催化体系，考察在此条件下的反应情况，并与一元助催化剂时的进行比较。

4.3.1 AB 助催化体系对反应的影响

在一元助催化剂下，通过比较我们知道在 A 助催化下的催化效果最好，因此，将 A 和 B 按 1:1, 1:2, 2:1 比例混合，将催化结果用 A 作助催化剂时的反应数据进行比较。

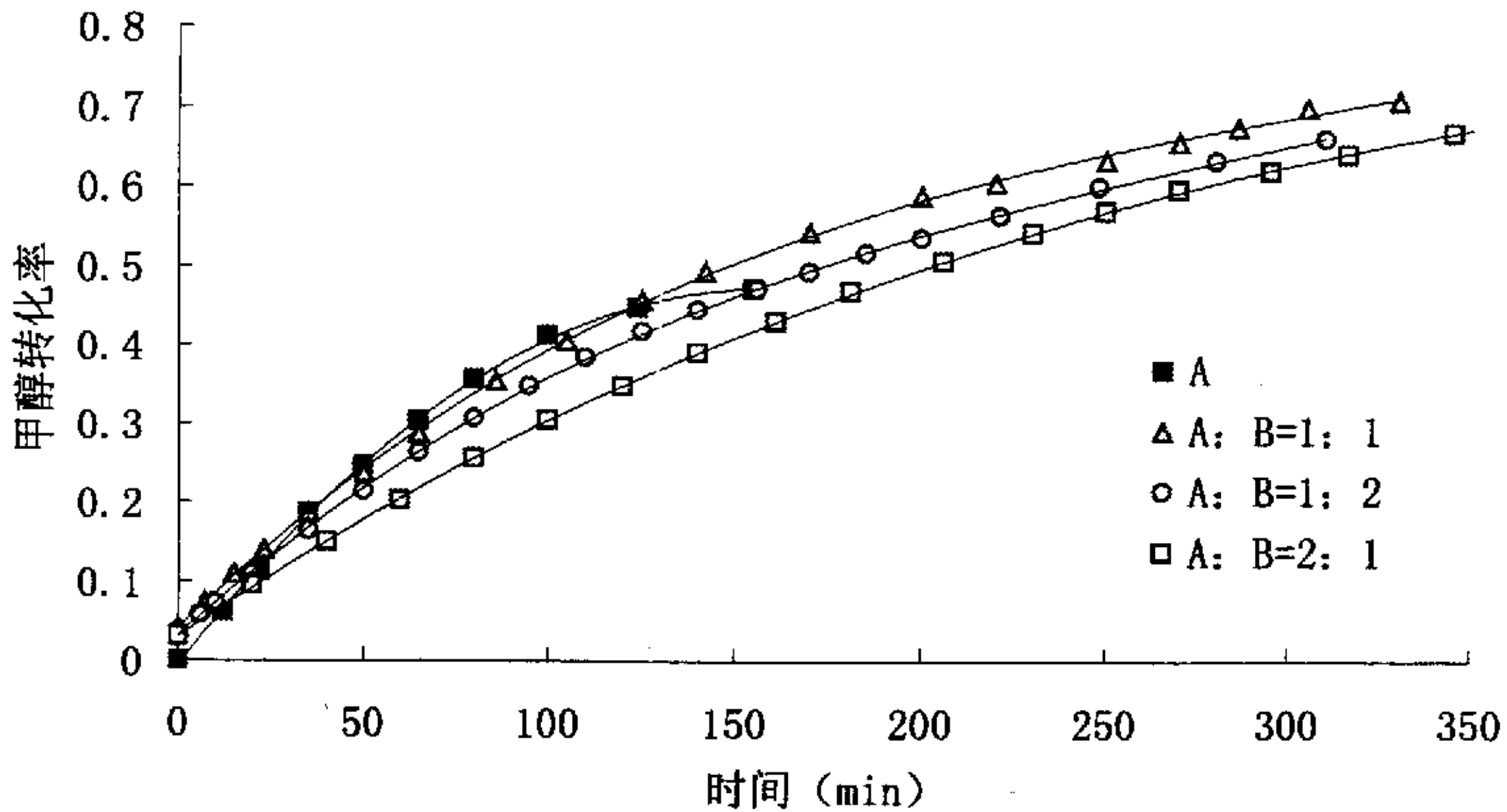


图 4.3 AB 助催化体系甲醇转化率和时间的关系

从图 4.3 可以看出，AB 助催化体系的甲醇转化率明显优于单独以 A 作助催化剂的，甲醇最大转化率从 A 作助催化剂时的 46.3%^[45]，提高到 AB 助催化体系下的 65%-73%，甲醇最大转化率是一元 A 助催化体系的 1.4-1.58 倍。从催化剂寿命来看，A 作助催化剂时，150 分钟使主催化剂失活，即达平衡^[45]，催化剂失活很快；而在 AB 助催化体系下，320 分钟时才使主催化剂失活，催化剂在这段时间内都保持很高的活性，催化剂的活性是 A 作助催化剂的 2.13 倍，AB 助催化体系能显著的延长催化剂的寿命。

从图 4.3 还可以看出，A、B 的配比对反应也有影响。在任意反应时间下，A: B=1: 1 时的催化活性都高于其他两种，在 310 分钟下，A: B=1: 1 的甲醇转化率为 69.7%；A: B=1: 2 和时 A: B=2: 1 的甲醇转化率分别为 65.4%和 62.9%。说明 A 和 B 的量都不能太多，A、B 量过多都会对反应不利，尤其是 A 过量会使甲醇转化率降低更多。因此，在 AB 催化体系下，只有在 A 和 B 都适量（即 1: 1）的情况下，才可使 AB 催化体系的催化剂保持最佳的寿命和反应活性。

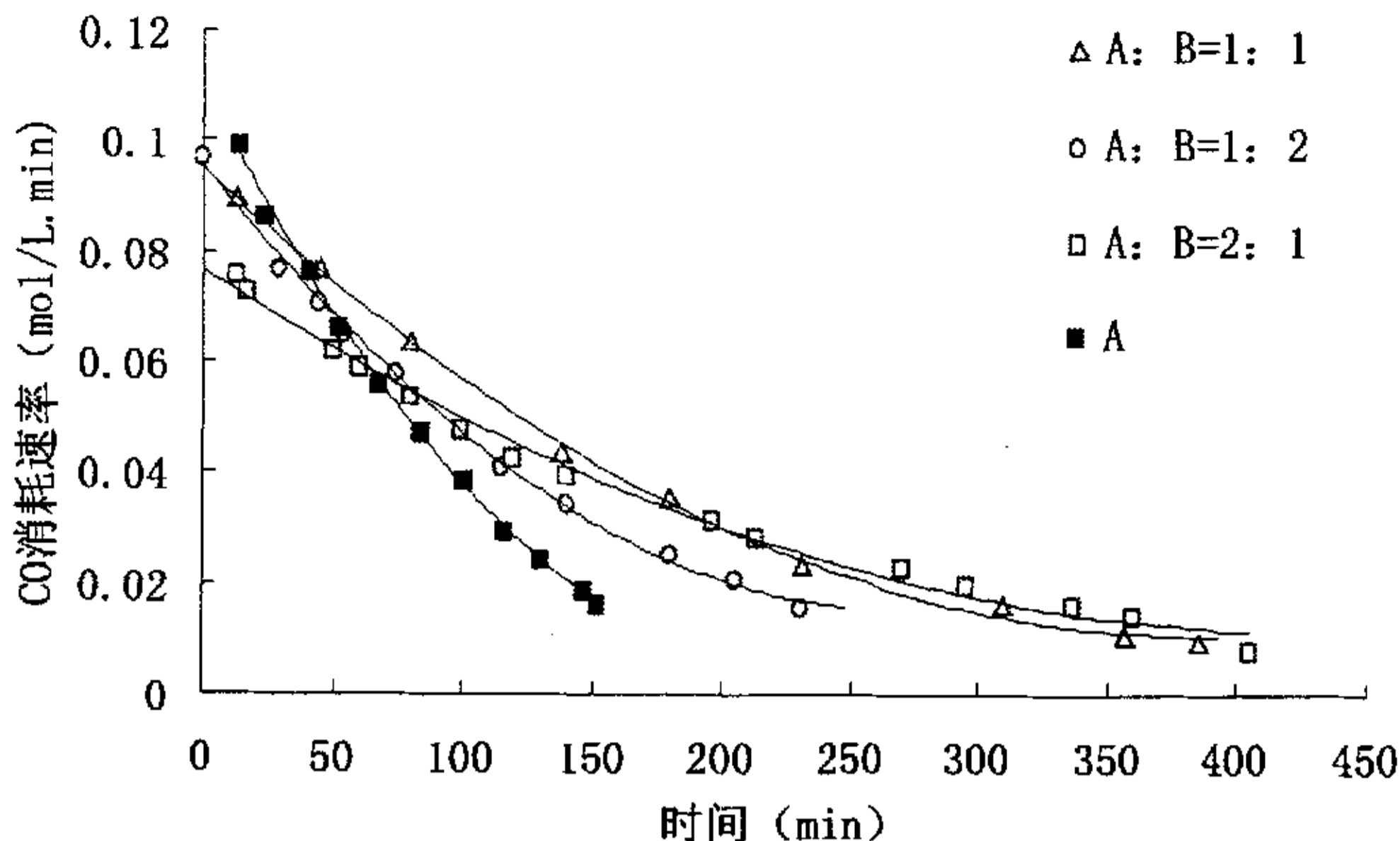


图 4.4 AB 助催化体系 CO 消耗速率和时间的关系

由一氧化碳、甲醇合成甲酸甲酯的反应方程： $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} \longrightarrow \text{CHOOCH}_3$ ，可知，CO 消耗速率即是该反应的速率。从图 4.4 中看出，反应刚开始时，A 作助催化剂的比 AB 助催化体系的 CO 消耗速率高，但随着反应时间的延长，仅有 A 作助催化剂时 CO 消耗速率减小的很快，在 150 分钟时，CO 消耗速率已降到 $0.017 \text{ mol/L}\cdot\text{min}^{[45]}$ ，而 AB 助催化体系在此时仍保持在 $0.032\text{-}0.042 \text{ mol/L}\cdot\text{min}$ ，AB 体系的催化效果是 A 的 1.9-2.5 倍。AB 助催化体系 CO 消耗速率降到 $0.017 \text{ mol/L}\cdot\text{min}$ 则需 250-325 分钟，说明 AB 混合的助催化剂体系能在相当长的时间内保持催化剂的反应活性，使主催化剂甲醇钠的寿命延长了 1.7-2.2 倍。

4.3.2 BC 助催化体系对反应的影响

将 B 和 C 按不同比例混合，构成 1:1, 1:2, 2:1 (mol) 催化体系，将之与单独用 A 作助催化剂时的反应数据进行比较。

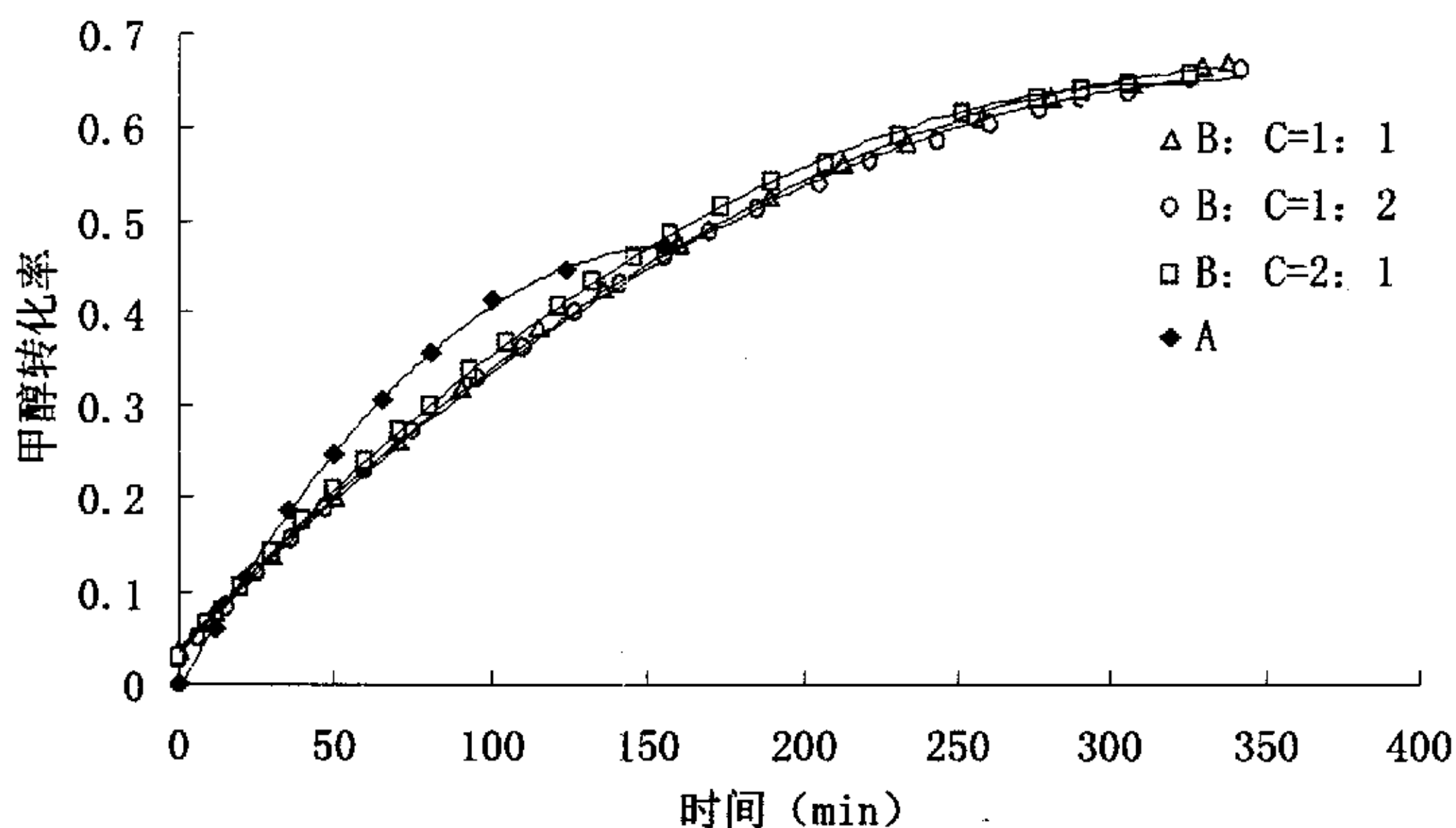


图 4.5 BC 催化剂体系甲醇转化率和时间的关系

从图 4.5 中可以看出，在反应刚开始时，A 作助催化剂时甲醇的转化率高于 BC 催化体系，但单独用 A 作助催化剂的催化剂寿命有限，在很短时间内（150 分钟）转化率就不再提高，催化剂活性就不在了。在本试验范围内，无论 B、C 以何比例（1: 1，1: 2，2: 1）混合作助催化剂，对合成甲酸甲酯的甲醇转化率几乎没有什么影响，曲线几乎完全重合，催化剂失活时的转化率均达 65% 以上，而 A 作助催化剂时甲醇的平衡转化率只有 46.3%^[45]，BC 混合催化体系是 A 的 1.4 倍。从催化剂活性来看，单独用 A 时，150 分钟就趋于平衡^[45]，而在 BC 混合催化体系下，在 330 分钟时才近于平衡，可见使用 BC 助催化体系能使催化剂的活性延长 2.2 倍，更有利于保持催化剂的活性。总之，混合之后的催化效率成倍提高。

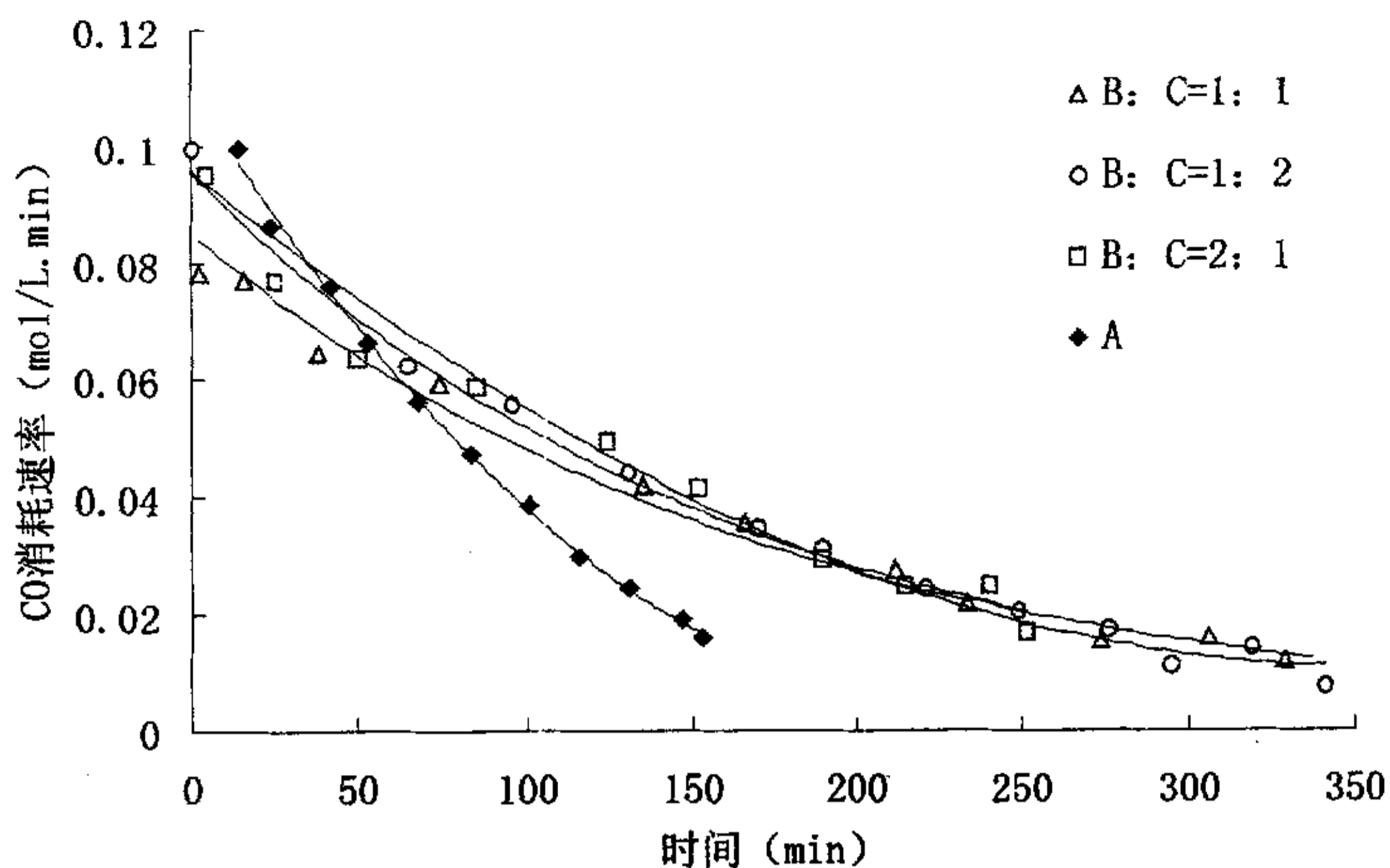


图 4.6 BC 助催化体系 CO 消耗速率和时间的关系

从图 4.6 中看出，反应刚开始时，A 作助催化剂时比 BC 助催化体系的 CO 消耗速率高，但随着反应时间的延长，A 作助催化剂时 CO 消耗速率降低的很快，在 150 分钟时，CO 消耗速率已降到 $0.017\text{mol/L}\cdot\text{min}^{[45]}$ ，而 BC 助催化体系在此时仍保持在 $0.036\text{-}0.039\text{mol/L}\cdot\text{min}$ ，BC 体系的催化效果是 A 的 2.1-2.3 倍。BC 助催化体系 CO 消耗速率降到 $0.017\text{mol/L}\cdot\text{min}$ 则需 262-290 分钟，说明 BC 混合的助催化体系能在相当长的时间内保持催化剂的反应活性，使主催化剂甲醇钠的寿命延长了 1.7-1.9 倍。

4.3.3 AC 助催化体系对反应的影响

将 A 和 C 按不同比例混合，构成 1:1, 1:2, 2:1 助催化体系，将之与用 A 作助催化剂时的进行比较。

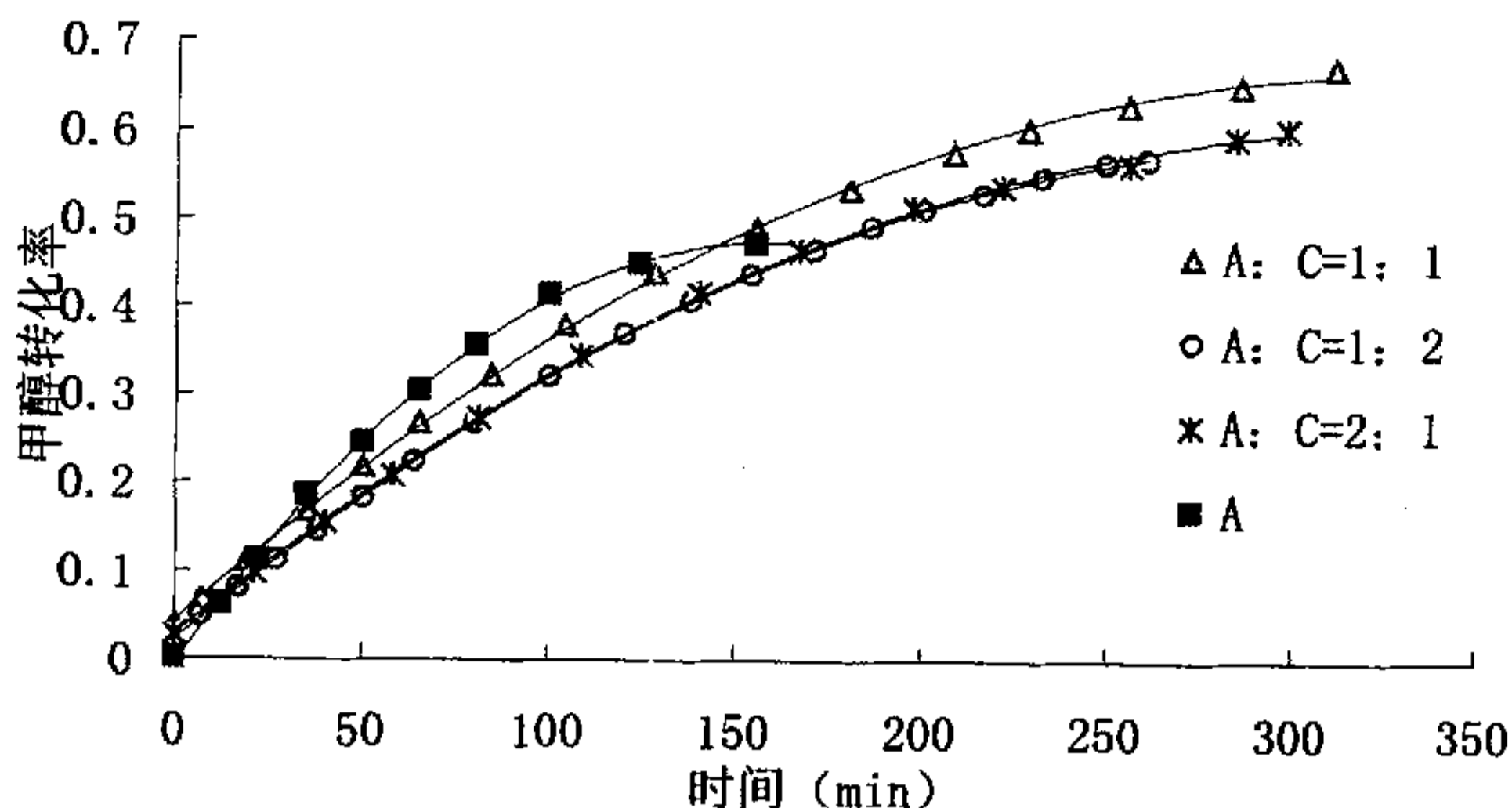


图 4.7 AC 助催化体系甲醇转化率和时间的关系

从图 4.7 可以看出, AC 助催化体系的催化效果明显优于单独以 A 作助催化剂的催化效果, 不但甲醇平衡转化率从 A 作助催化剂时的 46.3%^[45], 提高到 AC 助催化体系下的 60%-67%, 是 A 的 1.3-1.4 倍。而且从催化剂寿命来看, A 作助催化剂时, 150 分钟即失活^[45], 而 AC 助催化体系下, 在 300 分钟时才趋于平衡, 催化剂在这段时间内都保持很高的活性, AC 催化体系的催化剂活性是 A 作助催化剂的 2 倍。与一元催化体系相比, AC 助催化体系的甲醇转化率提高了 30%-45%, 反应时间至少延长了 1 倍。

从图 4.7 还可以看出, 当 AC 配比不同时, 甲醇转化率也略有不同。在整个反应过程中, A: C=1: 1 的甲醇转化率都高于 A: C=1: 2 和 A: C=2: 1 催化体系, 而且 A、C 过量对反应都不利, A 和 C 对催化效果的影响非常一致, 两条曲线完全重合。在 300 分钟下, A: C=1: 1 时, 甲醇转化率为 66.6%; A: C=1: 2 和 A: C=2: 1 时的甲醇转化率几乎没有差别, 都有 60%。因此, 在 AC 催化体系下, A: C=1: 1 时甲醇的转化率相对较高。

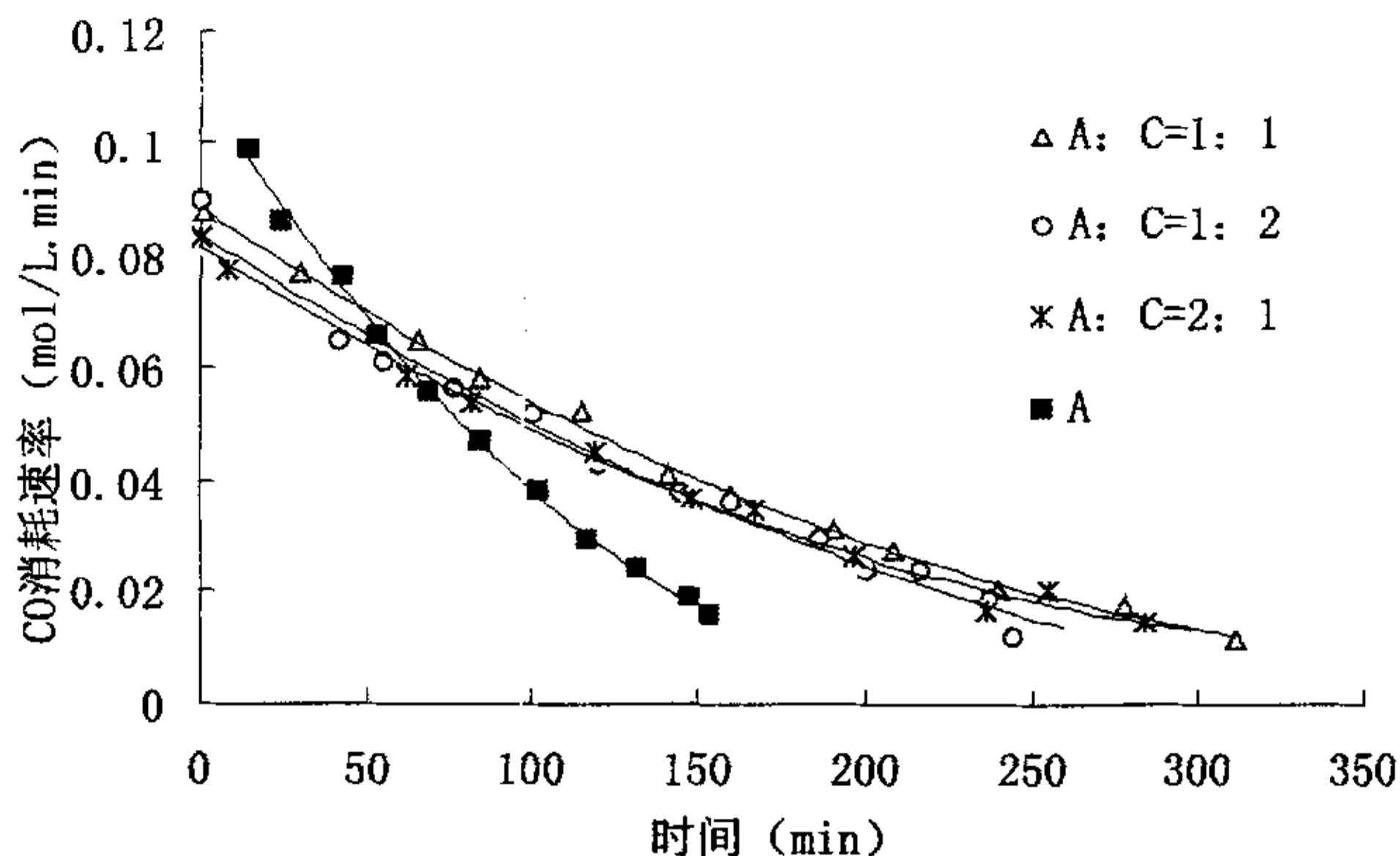


图 4.8 AC 助催化体系 CO 消耗速率和时间的关系

从图 4.8 可看出，反应刚开始时，A 作助催化剂的比 AC 助催化体系的 CO 消耗速率高，但随着反应时间的延长，A 作助催化剂时 CO 消耗速率减小的很快，在 150 分钟时，CO 消耗速率已降到 $0.016\text{mol/L}\cdot\text{min}^{[45]}$ ，催化剂几乎没有活性了，而 AC 助催化体系要在 270 分钟左右才失去活性。说明 AC 混合的助催化体系能使主催化剂甲醇钠的寿命延长 1.8 倍，使催化剂能在相当长的时间内仍保持很高的活性。

4.4 三元助催化体系对反应的影响

通过比较，我们发现二元助催化体系远远优于一元助催化体系，以此类推，进一步研究三元助催化体系对甲醇羰化合成甲酸甲酯的影响。根据对二元助催化体系的研究可知，当 A: B=1: 1、B: C=1: 1 和 A: C=1: 1 时分别是 AB、BC 和 AC 催化体系中催化效果最好的一组。因此，考虑将 A、B 和 C 按 1: 1: 1 的比例混合，将其反应结果与二元助催化体系进行比较。

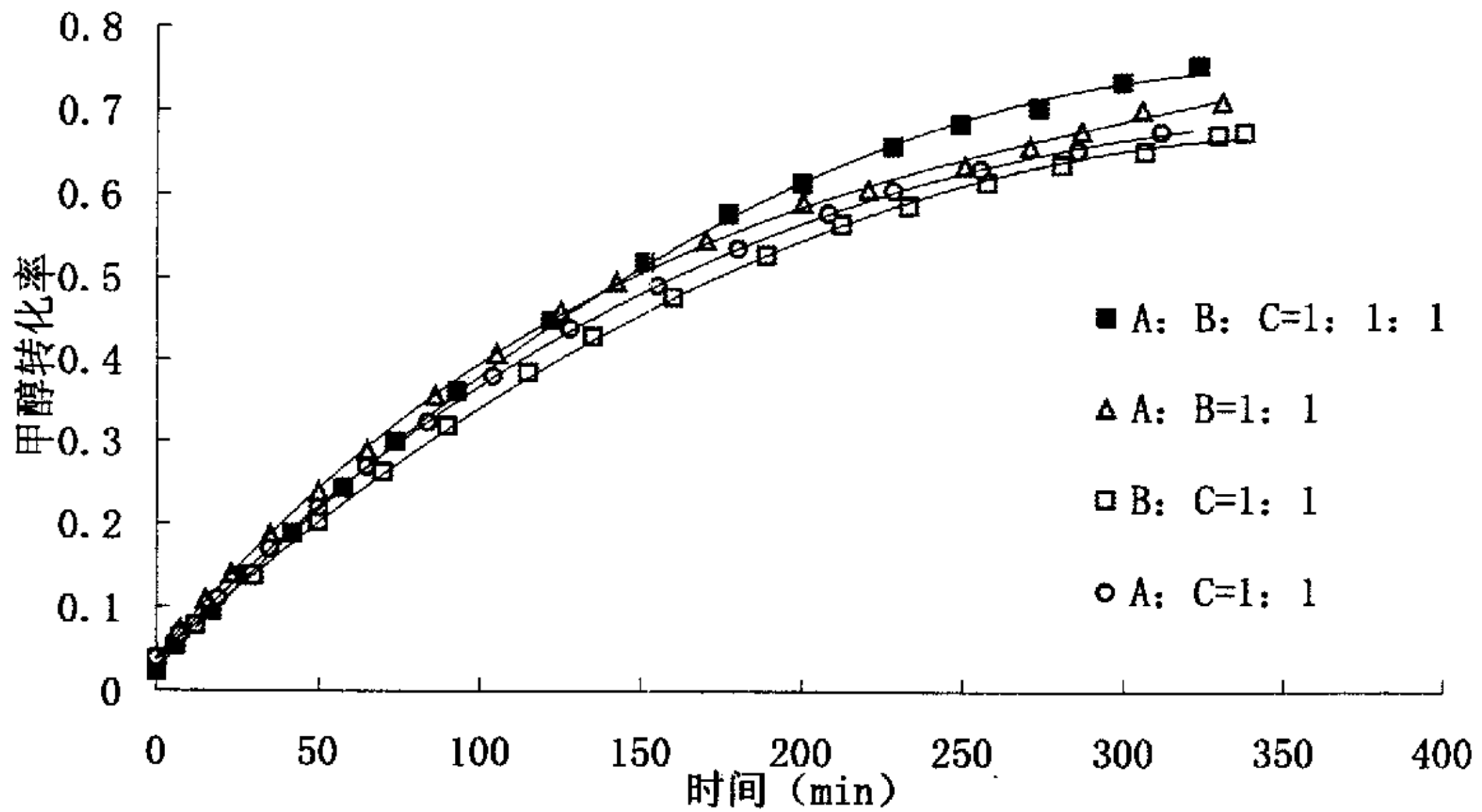


图 4.9 三元助催化体系甲醇转化率和时间的关系

从图 4.9 看出, 当反应在 150 分钟以内时, 三元助催化体系和二元助催化体系不分仲伯, 但随着反应时间的延长, 三元助催化体系的优越性也就表现出来了。二元体系下甲醇转化率是 $A: B=1: 1 > A: C=1: 1 > B: C=1: 1$, 在 330 分钟时, 三元体系的甲醇转化率最高, 能达到 74.6%, 而二元体系最高的 $A: B=1: 1$ 时在 330 分钟时只达到 70.2%, 三元体系比二元体系的甲醇转化率提高了 4.4 个百分点。结果表明, 在 A、B、C 三种助催化剂构成的三元助催化体系下, 由于各组分间的相互作用, 从而保护了催化剂的催化性能, 延长了催化剂的寿命, 充分发挥了催化剂的催化能力, 使反应更有利于甲酸甲酯的生成。

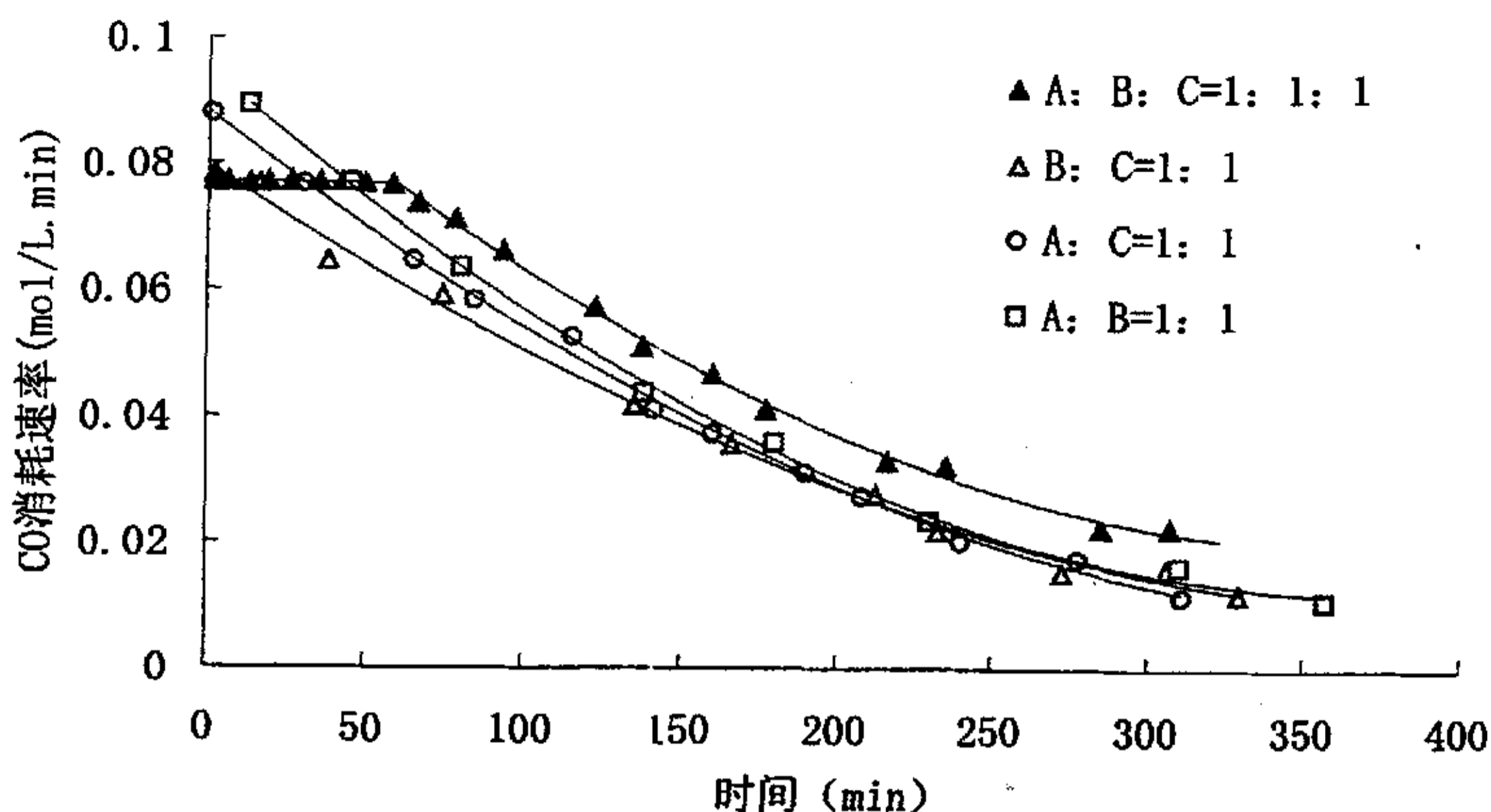


图 4.10 三元助催化体系 CO 消耗速率和时间的关系

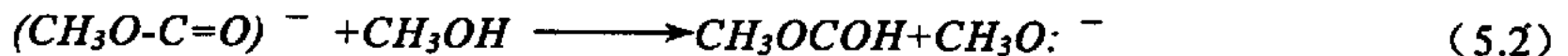
从图 4.10 CO 消耗速率和时间关系图中可以看出，在仅有两种助剂混合的二元助催化体系下，CO 的消耗速率随时间降低相对较快，在反应开始时能有 0.09 mol/L.min，在 300 分钟时，降到约 0.015 mol/L.min；而三元助催化体系虽然在反应刚开始时没有二元助催化体系高，但在 60 分钟以前都保持很高的活性，维持在 0.077 mol/L.min 不降低，随后才开始缓慢降低，在 60 分钟以后的反应时间段，三元助催化体系的 CO 消耗速率都高于二元助催化体系。在同样达到 300 分钟时，三元体系 CO 的消耗速率只降到 0.022 mol/L.min。因此，虽然三元助催化体系在反应开始 CO 消耗速率的没有二元的大，但随着反应的进行，三元助催化体系能在随后的反应过程中的消耗速率都高于二元助催化体系。

综合比较后发现，多元（二元、三元）助催化体系的催化甲醇羰基合成甲酸甲酯的效果远远优于一元助催化体系，多元体系有助于延长催化剂的寿命和活性，采用多元催化体系制备甲酸甲酯是一元助催化体系甲醇单程转化率的 1.6 倍，若将此催化剂体系应用于工业生产，将提高企业的经济效益。

第五章 助催化作用探讨

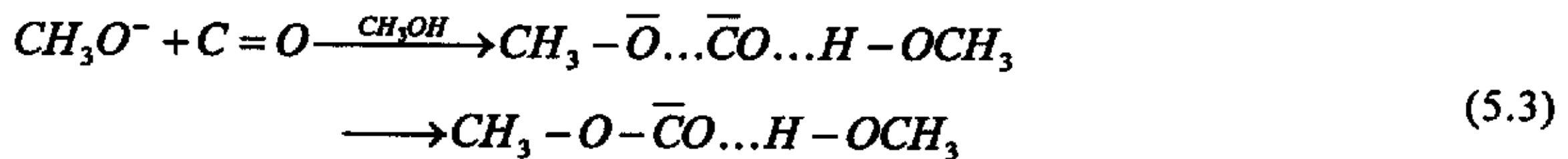
5.1 甲醇钠催化剂反应机理

甲醇钠催化甲醇羰基化生成甲酸甲酯，其中起重要催化作用的是较强碱性的甲氧基 (CH_3O^-)。Tonner et.al.^[59]提出如下的反应机理：

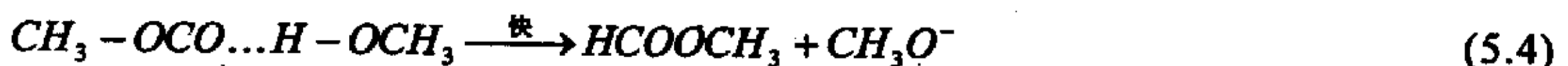


首先是 CH_3O^- 向碳原子中未被使用的 $2p$ 最低空轨道提供电子生成络合物 $(\text{CH}_3\text{O}-\text{C}=\text{O})^-$ (式 6.1)，然后，络合物 $(\text{CH}_3\text{O}-\text{C}=\text{O})^-$ 与甲醇反应生成产物甲酸甲酯并使 CH_3O^- 再生。

Tagaev 等^[60]从他们所获得的动力学数据及同位素效应的动力学值提出下述反应机理。按照此机理，在形成过渡状态络合物时，甲醇中氢-氧键并未断裂，甲醇分子只起溶剂化作用，使 CH_3O^- 攻击 CO 所产生的负碳离子趋于稳定：



第二步是一快反应，由反应式 (6.3) 所得的溶剂化碳负离子获得由甲醇传递过来的质子：



根据以上的反应机理，王金意等^[51]提出了反应的具体步骤。

式中：A 为 CH_3ONa ，B 为 Na^+ ，C 为 CH_3O^- ，D 为 CO ，M 为 CH_3OH ，P 为 HCOOCH_3 。



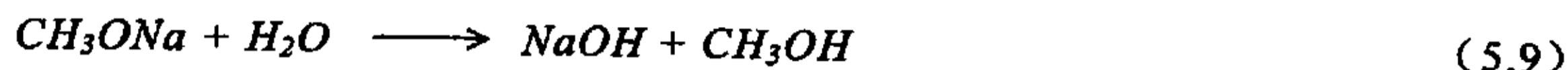
反应 (5.7) 为总反应速率控制步骤。

综合比较以上研究者的结论, 发现不同作者对反应机理的探讨是一致的, 催化剂中的甲氧基起主要的活性作用。

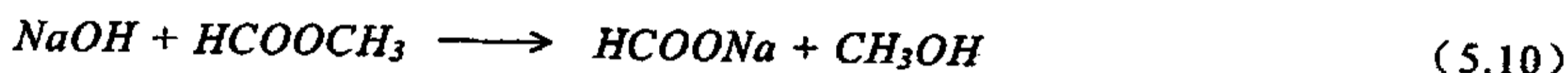
5.2 催化剂失活原因的探讨

催化剂失活的主要原因是主催化剂甲醇钠的失活。其反应途径主要有:

(1) 原料中不可避免的少量水使甲醇钠发生水解:



生成的氢氧化钠进一步与反应产物甲酸甲酯反应:



结果是由于甲醇钠变为无活性的甲酸钠而导致催化剂失活, 严重时导致装置中易堵的部位发生堵塞。

(2) 氢氧化钠还可与一氧化碳反应生成甲酸钠:



(3) 原料中少量的 CO_2 与甲醇钠发生反应:

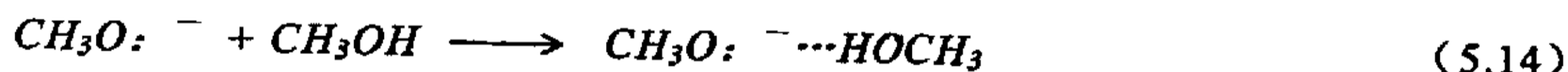


结果也是使甲醇钠变为无活性的 CH_3OCONa 而导致失活, 严重时发生堵塞。

(4) 还可能存在如下反应:



(5) 甲醇的溶剂化作用



甲醇易与溶液中的活性 CH_3O^- 形成氢键而溶剂化, 其结果稳定了 CH_3O^- , 从而大大减弱了 CH_3O^- 对 CO 进行亲核进攻的能力, 使催化剂失去活性。

要解决上述甲醇钠失活和堵塞问题, 有两个主要途径:

(1) 彻底精制原料 CO 和甲醇, 使之不含水和 CO_2 , 但是 CO 中微量 CO_2 的脱除, 特别是甲醇中微量水的脱除相当困难;

(2) 加入能减缓甲醇钠失活并同时能防止堵塞的结构助剂, 最好能开发出一种既是结构助剂又是助催化剂的添加剂。

因此, 助催化剂的研究与开发成了当代羰化催化剂研究的前沿。单一甲醇钠羰化催化剂正向甲醇钠和特殊助催化剂构成的二元、三元羰化助催化剂体系过渡。

5.3 助催化剂的助催化机理

5.3.1 A 作助催化剂

A 助催化剂吡啶的助催化作用可以从溶剂化作用加以解释。 CH_3O^- 对 CO 的亲核进攻生成中间体是总反应的速控步骤： $CH_3O^- + C=O \rightarrow (CH_3O-C=O)^-$ ， CH_3O^- 在强极性质子型溶剂甲醇中形成强的氢键而溶剂化，即生成 $CH_3O^- \cdots HOCH_3$ ，结果稳定了 CH_3O^- ，从而大大削弱了它对 CO 发起亲核进攻的能力。强极性非质子型溶剂吡啶因无质子，故不能使 CH_3O^- 溶剂化。相反它们可与甲醇羟基中的氢按下列方程式生成氢键：



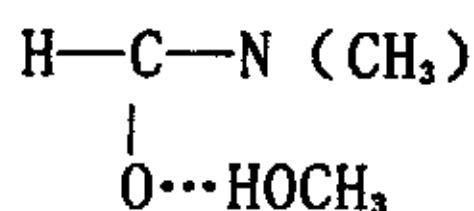
这一作用减弱了甲醇对 CH_3O^- 溶剂化的能力，因而使 CO 对 CH_3O^- 发起亲核进攻的活性大为提高。从而加快了 CO 与甲醇反应生成甲酸甲酯的反应速率^[61]。

5.3.2 B 作助催化剂

助催化剂 B 是强极性非质子型溶剂 $CH_3-SO-CH_3$ (DMSO)，因无质子，故不能使 CH_3O^- 溶剂化。相反，它们可与甲醇羟基中的氢按下列方式生成氢键： $H_3C-S(CH_3)-O \cdots HOCH_3$ ，这一作用的结果减弱了甲醇对 CH_3O^- 溶剂化的能力，因而使 CH_3O^- 对 CO 发起亲核进攻的活性大为提高，增加了催化反应的活性和稳定性。作者在实验中，加入强极性非质子型助剂二甲基亚砷，使单一的甲醇钠羰化催化剂体系变为二元的催化体系，能显著提高催化活性和产物的收率^[54]。

5.3.3 C 作助催化剂

助催化剂 C 是强极性非质子型溶剂 $H-C(=O)-N(CH_3)_2$ (DMF)，因无质子，故不能使 CH_3O^- 溶剂化。相反它们可与甲醇羟基中的氢按下列方程式生成氢键：



这一作用的结果减弱了甲醇对 CH_3O^- 溶剂化的能力，因而使 CH_3O^- 对 CO 发起亲核进攻的活性大为提高。这样助催化剂对 CH_3O^- 基团活性的促进作用使反应速率增大^[53]。

5.4 多元助催化体系的助催化作用

表 5.1 列出了几种助催化剂的极性和 CO 在其中的溶解度数据。

表 5.1 A、B、C 的极性和 CO 在其中的溶解度^[28]

	甲醇	A	B	C
介电常数 ϵ	31.2	12.3	38.0	48.9
偶极矩 μ (Debye)	1.664	2.23	3.86	4.30
CO 在其中的溶解度 (g/100g)	0.0354	(不详)	0.014	0.01

其中，介电常数是表征介质在外电场作用下极化程度的物理量。偶极矩表示分子极性的强弱。文献报道，添加剂的助催化效果与其极性强弱之间存在着明显的正相关关系^[28]，因此，极性很强的 A、B、C 都是高效的助催化劑。

因为 A、B、C 三种助催化剂的活泼性都很差，它们之间相互独立，没有相互作用，不发生化学反应。则从微观角度来看，在 AB 二元助催化体系构成的微分区域中，可以看成是由多个 A 和 B 单独作助催化剂的微反应器构成，分别按各自独立的进程进行反应。放大到宏观上来看，AB 混合的二元助催化反应可看成是单独 A 和单独 B 作助催化劑时的两个相互独立的反应进程的叠加。同理可知，BC 混合的二元助催化反应可看成是单独 B 和单独 C 作助催化劑时的两个独立进程的叠加；AC 混合的二元助催化反应可看成是单独 A 和单独 C 作助催化劑时的两个独立进程的叠加；ABC 混合的三元助催化反应可看成是单独 A、单独 B 和单独 C 作助催化劑时的三个独立进程的叠加。这样，混合助催化劑的反应速率表现为各分助催化劑反应速率之和；混合助催化劑的甲醇转化率表现为每种助催化劑下的甲醇转化率之和。

根据宋麟^[54]等人的研究，当助催化劑在一定量下有最佳的助催化效果，并不是越多越好。从表 5.1 可知，CO 在 B、C 助催化劑中的溶解度小于在甲醇中的溶解度。助催化劑加入后，溶液中各组分所占比例发生变化，影响了 CO 在溶液中的溶解度，从而影响反应速率。当反应加入助催化劑的量较少时，对 CO 在溶液中的溶解度影响不大；但当助催化劑超过一定量时，CO 在反应溶液中的溶解度就会降低，实际上对反应起抑制作用，从而使反应速率降低。图 5.1 为助催化劑的浓度与甲醇转化率关系的示意图^[54]，因为 A、B、C 三种助催化劑对甲醇羰基合成甲酸甲酯差别不大，A、B、C 三种助催化劑都适用于此图。

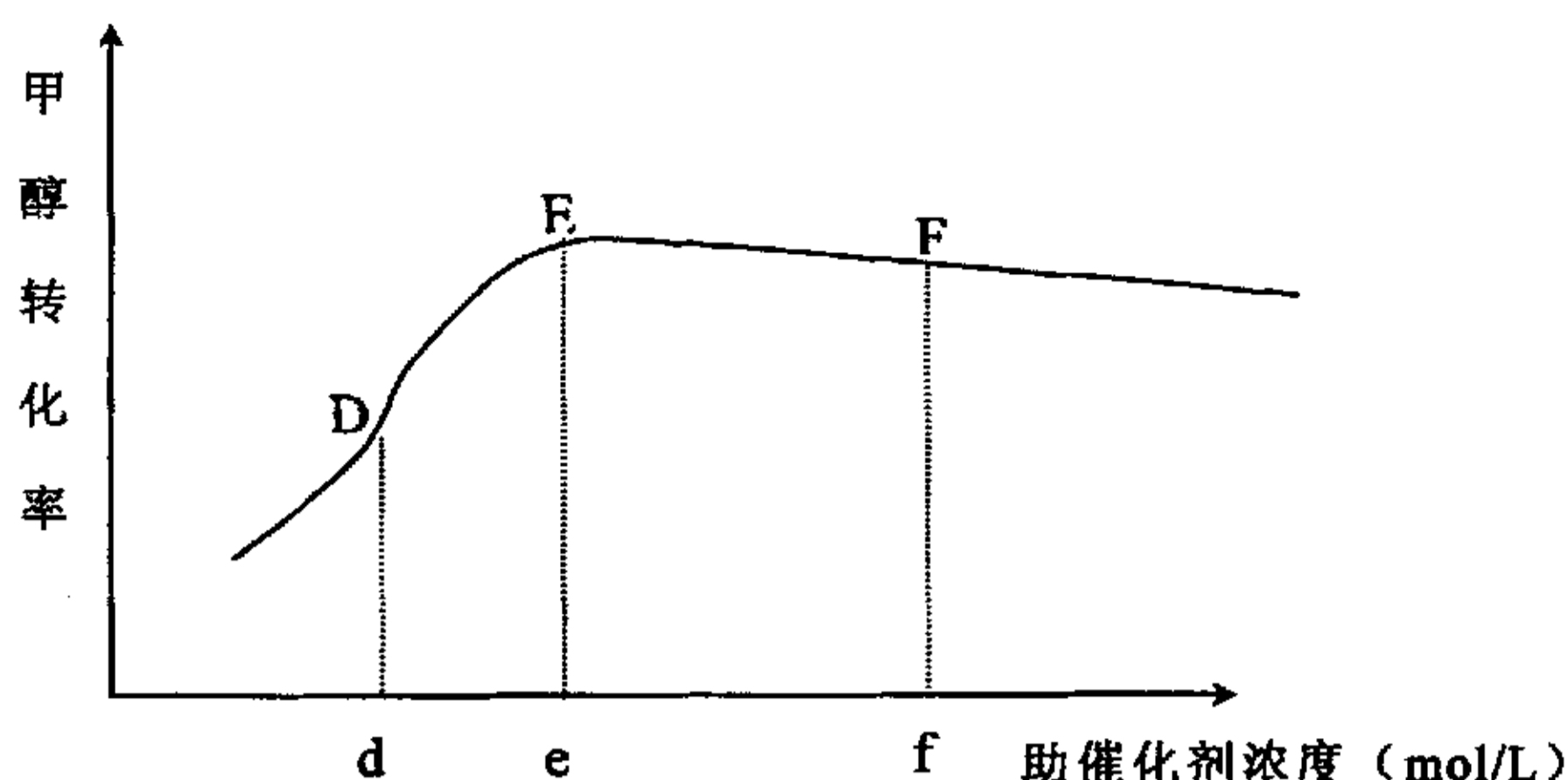


图 5.1 助催化剂的浓度与甲醇转化率示意关系

实验中，不同助催化体系下，反应的工艺条件是相同的，即反应压力为 3.8MPa，温度为 80℃，主催化剂甲醇钠的浓度是 0.4mol/L，助催化体系浓度为 2mol/L。反应开始时，在 A：B=1：1 的二元助催化体系下，因为助催化剂总的摩尔浓度与一元时的相同，所以每种助催化剂的浓度实际上降低了一半，即每种助催化剂在甲醇中的浓度为 1mol/L；同理三元助催化体系 ABC 中，每种助剂的浓度都为 0.67mol/L。在图 5.1 中，D 点为助剂浓度 0.67mol/L 左右，为一拐点；E 点为助剂浓度 1mol/L 左右，是顶点，甲醇转化率达最大值；F 点为助剂浓度点在 2mol/L 左右。EF 线变化平缓，即助剂浓度增加对甲醇转化率影响不大；DE 曲线变化较大，即助剂浓度变化对甲醇转化率影响较大；而在助剂浓度低于 d 点时，不能起到助催化作用。由图 5.1 可知，助催化剂浓度降低和甲醇转化率降低不成线性关系，即对单一助剂浓度降低一半（从 F 变化到 E）时，甲醇转化率没有降低一半；助催化剂浓度降低 1/3（从 E 变化到 F），转化率虽然降低很快，但也没有降低 1/3。说明，二元体系中任一助催化剂的甲醇转化率都大于一元体系的一半，三元体系中任一助催化剂的甲醇转化率都大于一元体系的 1/3。而总转化率是体系中每种助催化剂共同作用的结果，因此 AB 二元助催化体系的最终甲醇转化率高于一元以 A 作助催化剂时的甲醇转化率。同理，BC、AC 二元助催化体系的甲醇转化率高于一元助催化剂，ABC 三元助催化体系的甲醇转化率也都高于一元助催化剂。因此，多元助催化体系下的甲醇转化率高于一元助催化体系，与作者的实验结果相一致。

从甲醇转化率的变化情况可以反映出催化剂的催化效果，如果甲醇转化率随时间增长变化很大，说明此时的催化效果很好，反应速率很高；如果甲醇转化率随时间增长变化很缓慢，说明此时溶液中的活性组分减少，反应速率降低，催化剂寿命达到最大。

设 λ =甲醇: 单一助剂 (mol 比, 下同)。对一元 (A) 助催化体系, 反应开始时, $\lambda_1=10: 1$, 随着反应的进行, 甲醇被消耗, 甲醇的量逐渐减少, 助催化剂的相对比例增大, λ_1 逐渐变小。CO 在反应体系中的溶解度减小, 结果使反应速率降低, 当甲醇转化率达到 45% 时 (图 5.2), 即此时 $\lambda_1=5.5: 1$, 反应速率降低到 $0.027 \text{ mol/L}\cdot\text{min}$ (图 5.3), 催化剂失活。

二元 (A: B=1: 1) 助催化体系下, 反应开始时, 对二元助催化体系中的任一助剂, $\lambda_2=20: 1$; 当反应进行到 125 分钟时, 二元助催化体系的甲醇转化率达到 45% 左右 (图 5.2), 甲醇的量减小, λ_2 减小为 $11: 1$, 接近一元助催化体系反应开始时 λ 值, 此时反应速率为 $0.049 \text{ mol/L}\cdot\text{min}$ (图 5.3), 催化剂仍有很高的活性, 二元体系从此时开始按一元助催化体系的反应进程反应, 也就是说二元助催化体系还要再反应 125 分钟, 该助催化体系才失去助催化作用。从图 5.3 可以看出, 在 250 分钟时, $\lambda_2=5.5: 1$, AB 二元助催化体系的反应速率已降到 $0.021 \text{ mol/L}\cdot\text{min}$, 助催化剂已经失去助催化作用, 主要是与单一助催化剂一样, CO 溶解度明显减少, 影响反应速率, 实验现象与上面的分析结果相一致。在 AB 二元助催化体系下, 催化剂的寿命是一元的 2 倍多, 与一元催化体系相比, 二元体系下 λ 值减小的过程, 就是催化剂寿命延长的过程。同理也可说明 BC、AC 助催化体系。二元助催化体系能比一元助催化剂的寿命延长 2 倍多, 与作者的实验现象相一致。

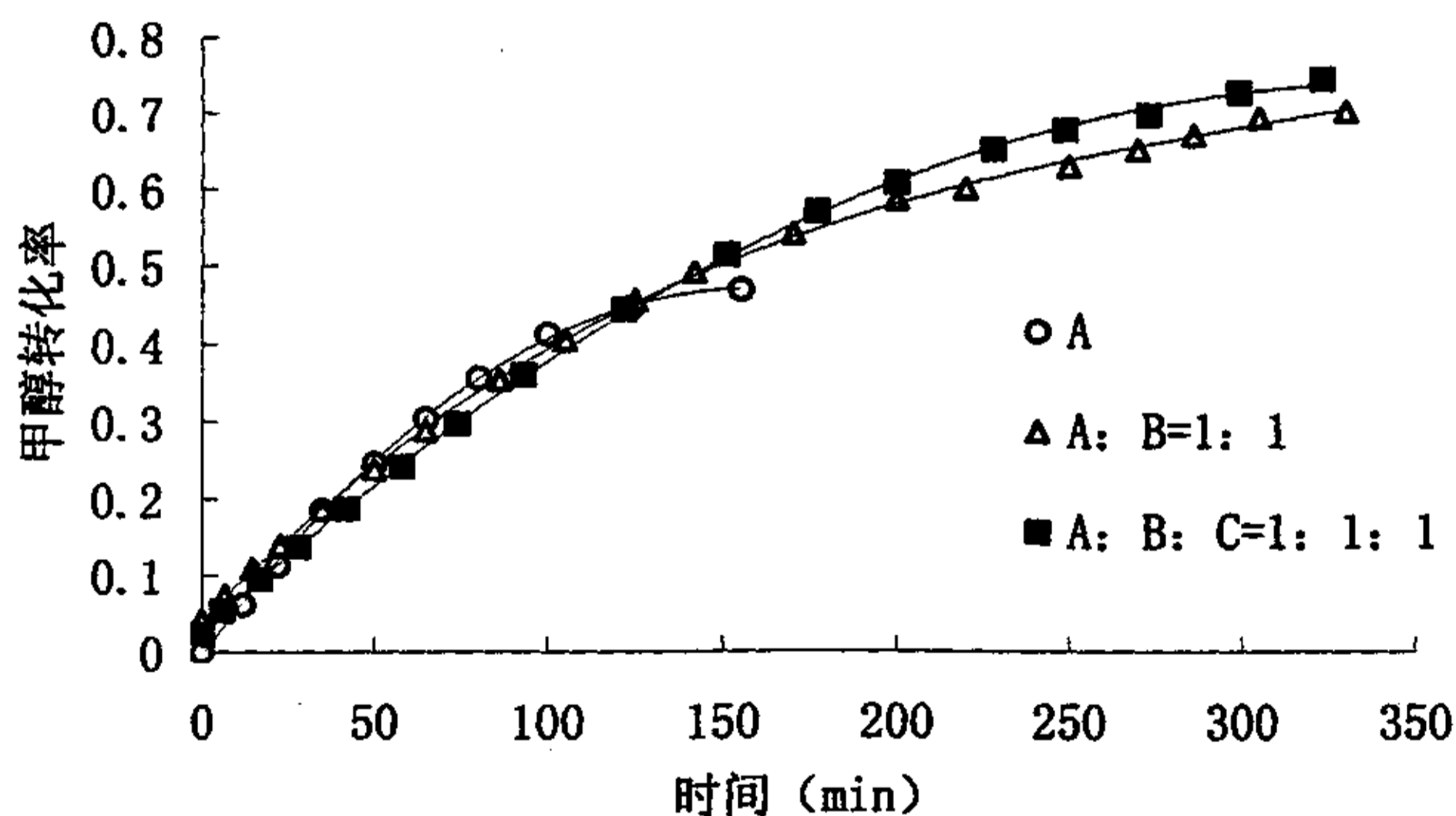


图 5.2 不同助催化体系甲醇转化率和时间关系

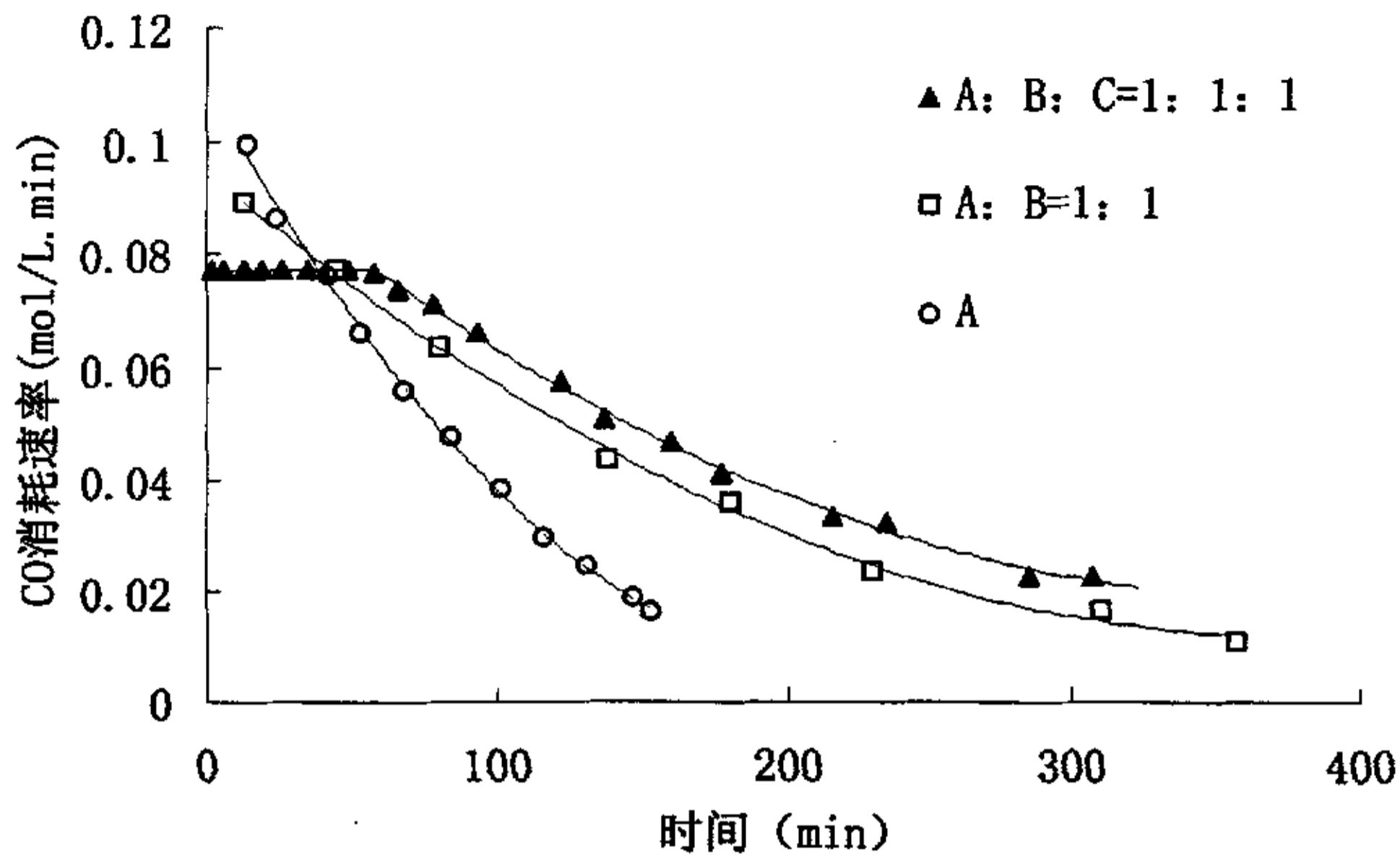


图 5.3 不同助催化体系 CO 消耗速率和时间关系

对三元助催化体系 (A: B: C=1: 1: 1) 来说, 反应开始时, 三元体系中任一助剂 $\lambda_3=30: 1$, 体系中每一助催化剂的浓度都很低, 只有 0.67 mol/L (即图 5.1 中的 D 点), 助催化作用表现还不明显, 反应速率比一元和二元的反应速率低, 在很长时间内保持同一反应速率不变。随着反应的进行, λ_3 逐渐减小, 当反应进行到 60 分钟时, 三元助催化体系的甲醇转化率达到 28% 左右, λ_3 减小到 $20: 1$, 与二元助催化体系反应刚开始的 λ 相同, 此时反应速率为 0.077 mol/L.min , 催化剂的反应活性很高, 三元助催化体系从此时开始按二元助催化体系的反应进程反应, 也就是说三元助催化体系还要再反应 250 分钟, 该助催化体系才会失去活性。从图 5.3 可以看出, 60 分钟以后, 三元催化体系与二元助催化体系的速率曲线几乎是平行的, 在 310 分钟时, ABC 三元助催化体系的反应速率已降到 0.022 mol/L.min , 助催化体系已经失去反应活性, 这与单一助剂一样, 是 CO 在反应液中的溶解度明显减小而影响了反应速度。在 ABC 三元助催化体系下, 催化剂的寿命是一元助催化体系的 2.48 倍, 作者的实验现象与上面的分析结果相一致。

第六章 净化黄磷尾气合成 MF 中试工艺优化

时空收率是考察设备利用效率的一个参数，也可以反应出反应的速率。设备利用率=反应时间/总生产时间，总生产时间是由两部分组成，即反应时间和间歇操作时间。

本研究“甲醇、一氧化碳羰基合成甲酸甲酯”工艺为一间歇过程，间歇操作时间为加料、加热、加压、出料、冷却、卸压等时间，共计 90 分钟，是不变的量；而如果反应时间延长了，就可以提高整个的设备利用率。但反应时间也不是越长越好，如果能在相对较长的时间达到相对较高的时空收率才是我们筛选的目标。反应刚开始时空收率快速增加，达到最大值后，逐渐降低。也就是反应速率升到最大值后就开始下降。如果达到最大值时的时间较长，说明催化剂的寿命较长，其活性能使反应保持很高的反应速率，也就是延长了反应时间，提高了设备的利用率。

6.1 AB 助催化体系的优化

比较 AB 助催化体系下，不同配比下的反应情况，筛选出该体系下，最适宜的反应配比。图 6.1 是 AB 助催化体系时空收率和时间的关系。

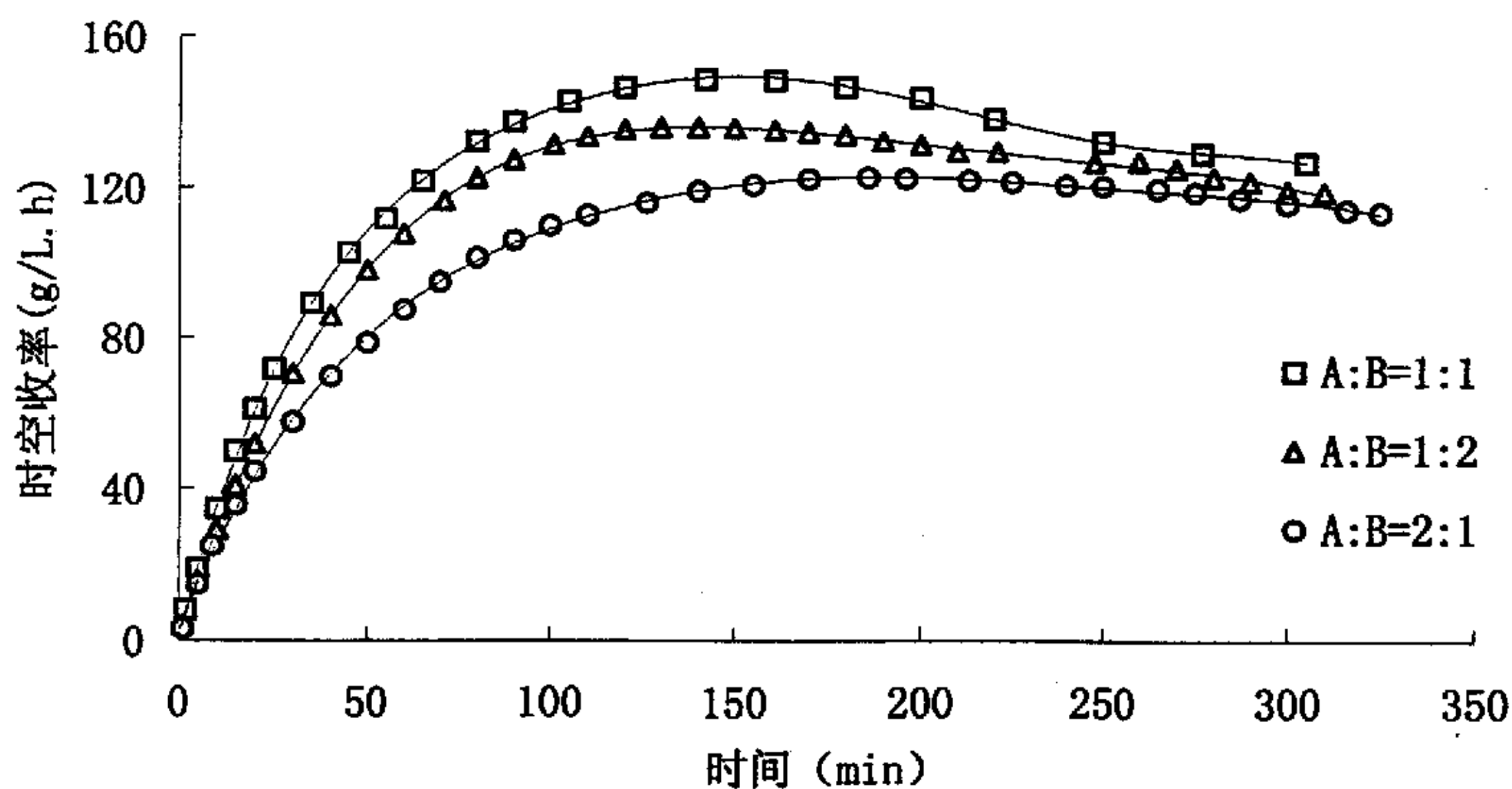


图 6.1 AB 助催化体系甲酸甲酯时空收率和时间的关系

从图 6.1 可以看出, 在 AB 组成的二元助催化体系下, A、B 的量会影响助催化效果, 表现为时空收率对反应速率的变化。在 AB 助催化体系中, 整个反应过程中的时空收率都是 $A:B=1:1 > A:B=1:2 > A:B=2:1$ 。在 $A:B=1:1$ 助催化下, 时空收率在 148 分钟达到最大值 150 g/h.L, 而在 $A:B=1:2$ 助催化下在 135 分钟时空收率最大, 为 139 g/h.L, 在 $A:B=2:1$ 助催化下, 在 188 分钟, 时空收率最大, 为 125 g/h.L。在 $A:B=1:2$ 助催化下, 时空收率过早的达到最大值, 而后就开始降低; 在 $A:B=2:1$ 助催化下, 虽然催化剂寿命延长了, 但最大的时空收率较低, 反应速率较小, 不如 $A:B=1:1$ 下的助催化效果好。

因此, 在 AB 助催化体系下, A、B 的量和比例应适当, A 太多会影响催化效果, 而 B 太多会影响催化剂的寿命, 只有在 A 和 B 比例为 1:1, AB 在系统中的总浓度为 2mol/L 时, 才能使 AB 助催化体系达到最佳效果, 使反应速率达到最大, 催化剂寿命延长, 在反应时间为 148 分钟时, 时空收率达最大值 150 g/h.L, 此时设备的利用率= $148/238=62.6\%$ 。

6.2 BC 助催化体系的优化

在 BC 助催化体系下, 比较不同配比下的反应情况, 筛选出该体系下, 最适宜的反应配比。图 6.2 是 BC 助催化体系时空收率和时间的关系。

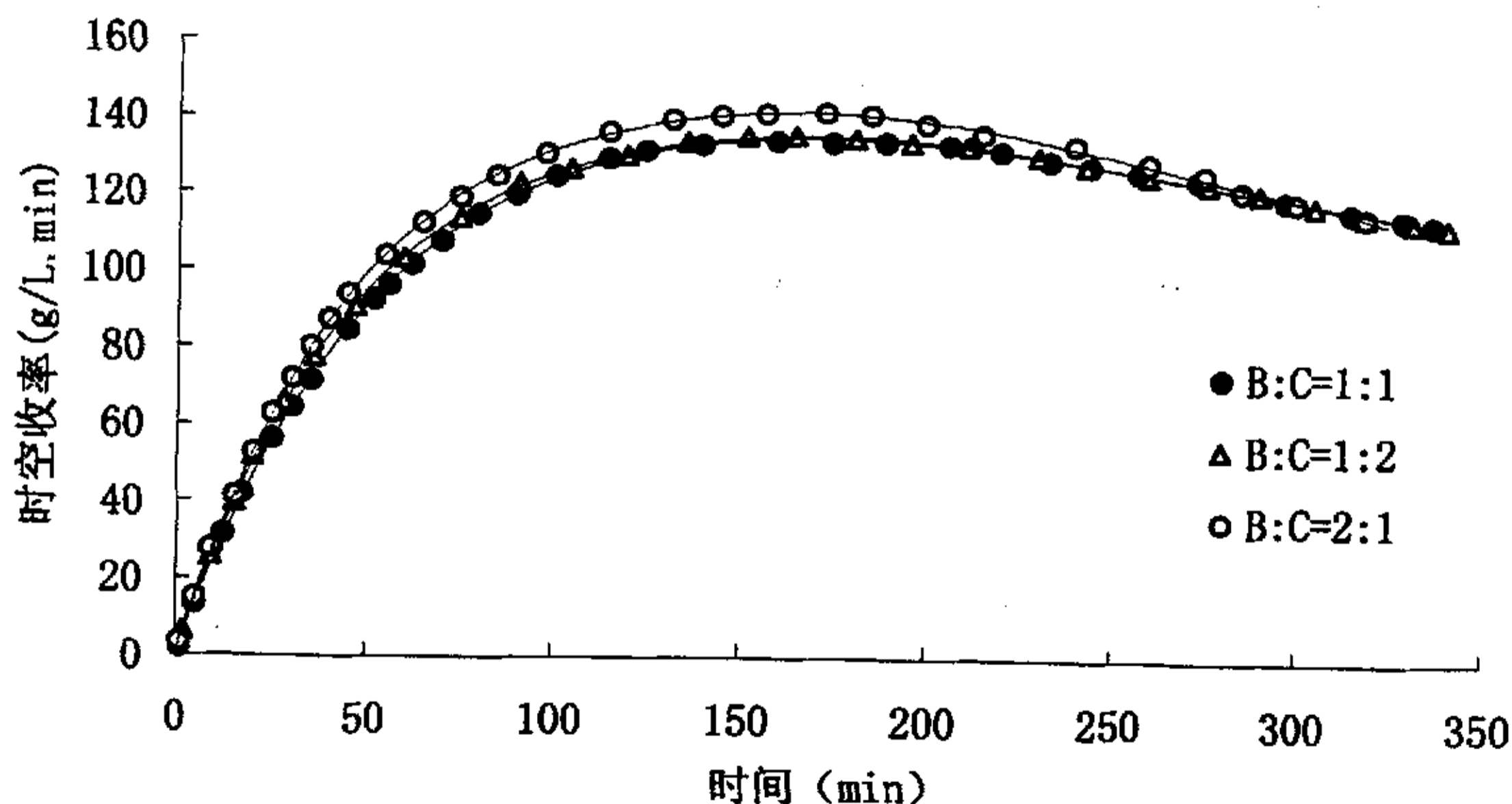


图 6.2 BC 助催化剂体系甲酸甲酯时空收率和时间的关系

从图 6.2 可以看出, 在 BC 助催化体系中, B、C 的比例对时空收率的影响不

是很大。在 B: C=1: 1 和 B: C=1: 2 两种助催化体系下的时空收率几乎完全一致, 曲线几乎完全重合; 而 B: C=2: 1 的时空收率略高于 B: C=1: 1 和 B: C=1: 2 两种助催化体系。在 B: C=2: 1 助催化下, 反应在 163 分钟时空收率达到最大值 143 g/h.L, 而 B: C=1: 1 和 B: C=1: 2 助催化体系在 165 分钟, 时空收率达到 135 g/h.L。B: C=2: 1 助催化体系在几乎相同的时间内, 达到相对较高的时空收率, 该配比能使 BC 助催化体系达到最佳的催化效果。

因此, 在 BC 助催化体系下, 增加 B 的量对反应有利, 在 B: C=2: 1 时, 能使 BC 助催化体系的反应速率达到最大, 催化剂寿命延长, 在反应时间为 163 分钟时, 时空收率最大, 为 143g/h.L, 此时设备的利用率=163/253=64.4%。

6.3 AC 助催化体系的优化

对 AC 助催化体系下不同配比下的反应情况进行比较, 筛选出该体系下, 最适宜的反应配比。图 6.3 是 AC 助催化体系时空收率和时间的关系。

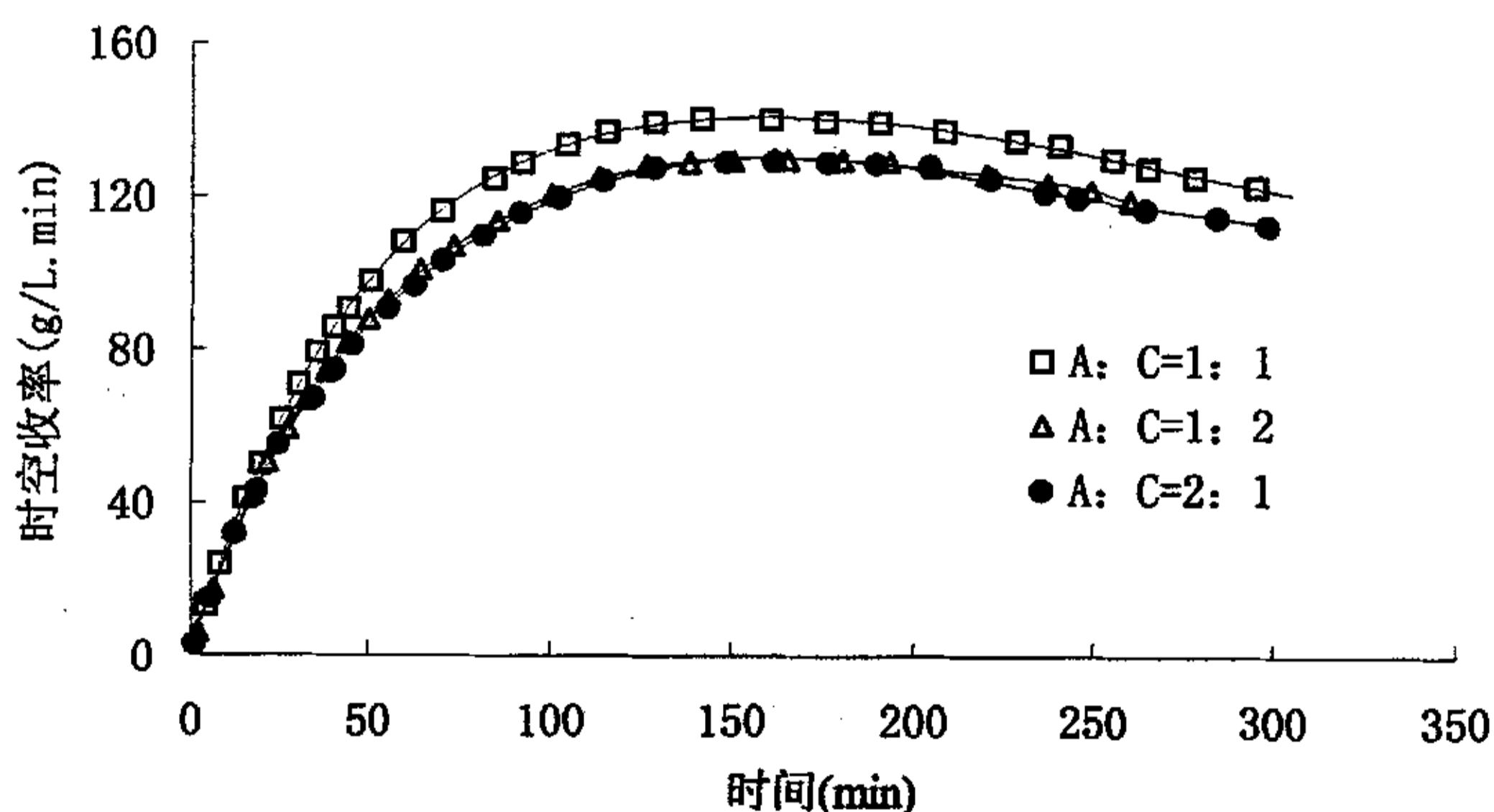


图 6.3 AC 助催化剂体系甲酸甲酯时空收率和时间的关系

从图 6.3 可以看出, 在 AC 二元助催化体系下, A、C 的比例会对时空收率产生影响, 进而影响反应速率。在 AC 助催化体系整个反应过程中的时空收率都是 A: C=1: 1 时最大, 无论是 A 过量还是 C 过量都会减小体系的催化活性, 而且 A、C 对催化体系的影响程度非常一致, 两条曲线几乎完全重合。在 A: C=1: 1 催化下, 时空收率在 158 分钟达到最大值 141 g/h.L, 而在 A: C=1: 2 和 A: C=2: 1

催化下在 160 分钟时空收率最大，为 130 g/h.L。

因此，在 AC 二元助催化体系中，A 和 C 的量都不能太多，无论哪一助剂量过多都不能起到较好的助催化作用。在 A 和 C 为 1: 1，总量为 2mol/L 时，AC 助催化体系的催化效果最佳，使反应速率最大，催化剂的活性最高、寿命最长、时空收率最大为 141 g/h.L，此时的设备利用率=158/248=63.7%。

6.4 ABC 助催化体系的优化

将 A、B、C 三种助催化剂按 A: B: C=1: 1: 1 配成三元助催化体系，对该三元助催化体系进行研究，并与 AB、BC、AC 二元助催化体系下筛选出最好的进行比较，选出最适宜的催化体系。图 6.4 是 ABC 助催化体系时空收率和时间的关系。

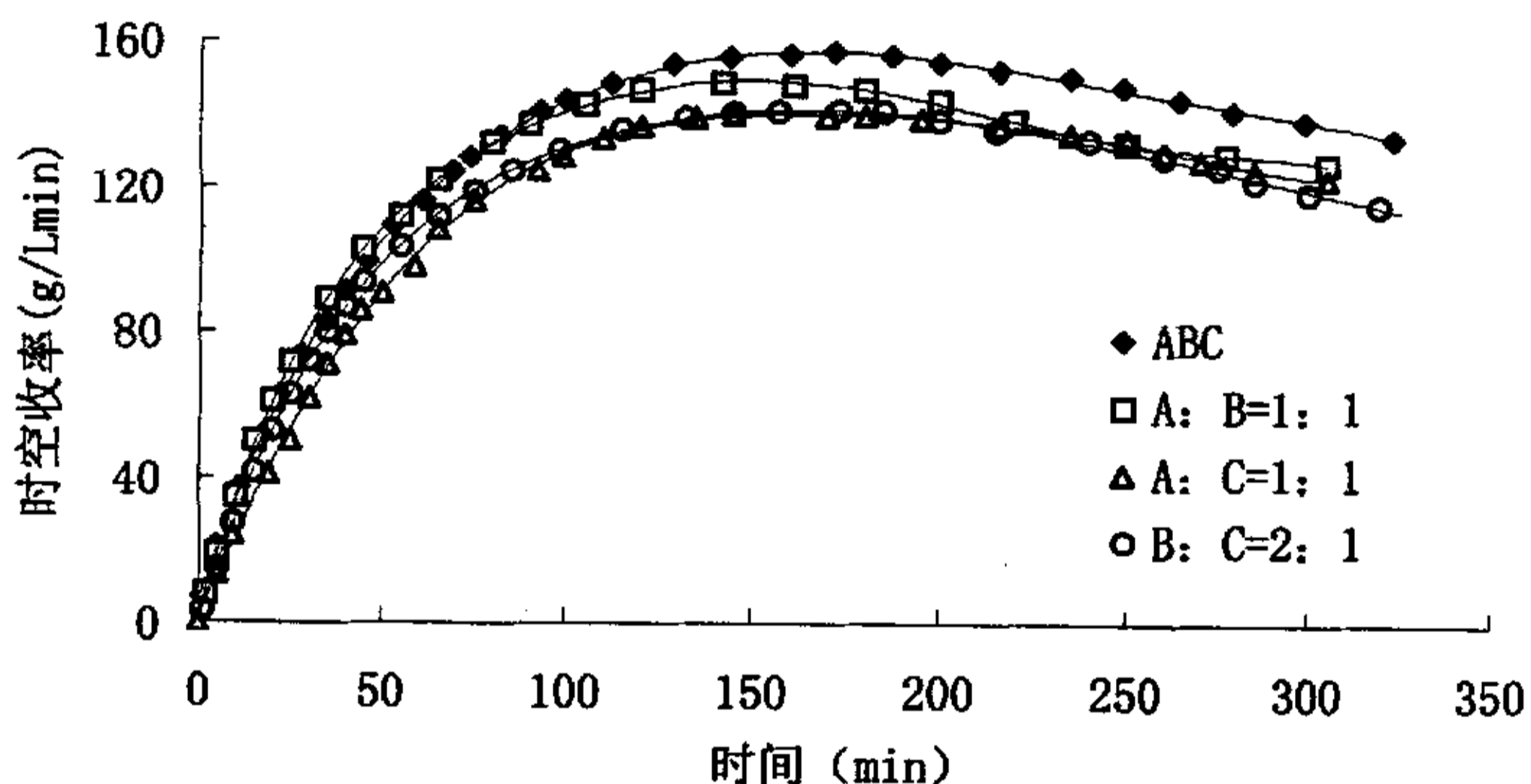


图 6.4 ABC 助催化体系甲酸甲酯时空收率和时间的关系

从图 6.4 中可以看出，反应在 100 分钟以前 ABC 与 AB 助催化体系的催化性能相近，都优于 AC、BC 助催化体系，但随着反应时间的延长，三元催化体系的优越性就体现出来了，从 100 分钟到反应结束三元助催化体系的时空收率都高于二元助催化体系，而且随反应时间的延长，其优势更加明显。在二元助催化体系中，A: B=1: 1 时的助催化体系优于 B: C=2: 1 和 A: C=1: 1 时的催化体系，A: B=1: 1 时的催化体系在 148 分钟时的时空收率达到最大值 150 g/h.L，而 ABC 构成的三元催化体系在 172 分钟时空收率达到最大值 159 g/h.L，达到最大值后，二元、三元助催化体系的时空收率都有所减小，但二元助催化体系减小的更快，A: B=1: 1 催化体系在 300 分钟时已减小到 127 g/h.L，而三元助催化体系下降的

趋势很平缓，在 300 分钟时，时空收率仍然还有 140 g/h.L，也就是由 A、B、C 构成的三元助催化体系在时空收率达到最大值之后的近 130 分钟内，时空收率只减小了 11.9%，说明三元助催化体系间的相互作用有助于保持催化剂的寿命和活性，反应仍然保持很高的速率，催化剂的活性仍然很高。

三元助催化体系在时空收率最大值为 159g/h.L 时，设备利用率 = $172/262=65.6\%$ ，明显高于二元助催化体系，而且催化效果也达到最好，建议采用三元助催化体系。

6.5 净化黄磷尾气合成 MF 中试装置工艺优化

通过以上的研究发现，采用多元助催化体系的催化效果明显优于一元助催化剂时的情况，在相同进料量的情况下，采用三元助催化体系能使甲酸甲酯的产量比无助催化剂的甲醇钠催化体系提高 1.8 倍，比一元助催化体系提高 1.1 倍以上。通过对反应时间的研究发现，反应时间也有最佳值，表 6.1 列出利用现有中试装置，若用三元 (A: B: C=1: 1: 1) 助催化体系，操作时间和设备的生产能力的关系。

表 6.1 反应时间和产量的关系

反应时间 (min)	总时间 (min)	甲醇转化率 (%)	时空收率 (g/h.L)	产量 (t/a)
140	230	48	154	411
150	240	51	156	420
160	250	53	158	417
170	260	56	159	423
180	270	57	158	415.5
190	280	59	156	414
250	340	69	147	420
300	390	72.5	138	360

从表 6.1 可以看出，与现有中试的产量 300t/a 相比，在四元催化体系下的年产量都远远高于原来单一助催化剂的二元催化体系。在四元催化体系下，在反应时间定为 170 分钟时，年产量最大，达到 423t/a，是现有以 B 作助催化剂的 1.41 倍。在 170 分钟时，产量达到最大值，不足 170 分钟或超过 170 分钟的产量都不如 170 分钟时候的好。虽然与在反应时间为 300 分钟时，甲醇转化率很高，所以

年产量也很高,但反应时间为 300 分钟是 170 分钟的 1.76 倍,消耗了更多的能耗,从经济上讲看不合理。因此,对利用黄磷尾气制甲酸甲酯的中试的改进建议是采用由 A、B、C 三种助催化剂 A: B: C=1: 1: 1 (总浓度为 2mol/L) 和主催化剂甲醇钠 (0.4mol/L) 混合共同羰化合成甲酸甲酯,适宜的反应温度是 80℃,压力为 3.8MPa,反应时间为 170 分钟,间歇时间为 90 分钟,总操作时间是 260 分钟。在此条件下,设备的利用率能达到 65.4%,年产量可以达到 423 吨。

此外,采用三元助催化体系后,对实际生产中的后处理工作也十分有利。甲醇的转化率提高,而未反应的甲醇的量相对较少,这样处理未反应的甲醇的工作量就减少了,同时降低了回收甲醇时所消耗的能耗。催化剂和助催化剂的用量是相同的,因此回收、利用催化剂和助催化剂所消耗的能耗不变,所以降低了总能耗和人力资源。在相同进料量的情况下,用四元助催化体系代替现有的二元助催化体系,不但产量提高,设备利用率提高,而且降低了生产成本(人力、物力的消耗),提高产品的市场竞争能力,实际应用前景十分广阔。

第七章 结 论

本研究是在相同反应条件下 (3.8MPa, 80℃, 甲醇钠浓度为 0.4mol/L, 助催化剂浓度 2mol/L), 在不同助催化体系下对一氧化碳、甲醇羰基化合成甲酸甲酯进行详细研究, 针对在单一甲醇钠催化剂体系下催化剂活性不高、易失活、寿命短的原因, 完成对不同助催化剂体系催化效果的考察, 对助催化作用的探讨, 进而对现有的中试试验提出改进和优化建议。

7.1 对不同助催化体系催化效果的研究

1.通过对无助催化剂和一元 (A、B 和 C 分别作助催化剂) 催化体系的四种反应情况进行比较, 发现 A 的助催化作用优于其它三种, 在 150 分钟时甲醇转化率能达到 46.3%。

2. 将 A、B 和 C 三种助催化剂按两两不同比例混合, 组成二元助催化体系(助催化剂的总浓度与使用单一助剂的浓度相同为 2mol/L), 分别得出 A: B=1: 1、B: C=1: 1 和 A: C=1: 1 时的配比在二元助催化体系中催化效果最好, 甲醇转化率分别达到 73%、66.5%和 67%, 是单独使用 A 的 1.4-1.58 倍, 催化剂寿命是单独使用 A 的 1.8-2.2 倍。

3.将 A、B 和 C 按 1: 1: 1 的比例混合 (总浓度为 2mol/L), 形成三元助催化体系, 结果表明三元助催化体系比二元助催化体系的催化效果好, 甲醇转化率达到 74.6%, 是单独使用 A 的 1.6 倍。催化剂寿命是单独使用 A 的 2.48 倍。

7.2 助催化作用的探讨

分析了催化剂失活的原因, 说明每种催化剂的反应机理, 重点考察了助催化体系的催化作用, 并对实验现象进行解释。

作者通过分析发现, 助催化剂的加入有助于保护溶液中 CH_3O^- 的活性, 使主催化剂不易失活, 延长了催化剂的寿命。同时, 助催化剂在一定量下有最佳的助催化效果, 当加入助催化剂的量较少时, 助催化作用表现不充分; 当助催化剂超过一定量时, CO 在反应溶液中的溶解度就会降低, 实际上对反应起抑制作用, 从而使反应速率降低。

通过对多种助催化剂的混合，既能充分利用各助剂来保护 CH_3O^- 的活性，又不至于影响到 CO 在反应体系中的溶解度，能更好的起到助催化效果。

7.3 对中试工艺条件的改进和优化

通过对多元助催化体系时空收率和反应时间的研究，在 ABC (1: 1: 1) 构成的三元助催化体系下，设备利用率最高为 65.6%，时空收率达到 159g/h.L，明显高于二元助催化体系，而且催化效果也达到最好，有助于保持催化剂的寿命和活性。

建议反应压力为 3.8MPa，反应温度为 80℃，主催化剂甲醇钠浓度为 0.4mol/L，助催化剂浓度 2mol/L，A: B: C=1: 1: 1，反应时间为 170 分钟，间歇操作时间 90 分钟，此时的年产量最大，达到 423t/a，是现有以 B 作助催化剂时 300t/a 的 1.41 倍。

参考文献

- [1] 蔡启瑞, 彭少逸编著, 碳一化学中的催化作用. 北京: 化学工业出版社, 1995
- [2] 化工部天然气化工科技情报中心站, 1987年度国外碳一化学技术进展, 天然气化工, 1988, 13(4): 1-10
- [3] 李锦春, 一碳化学路线合成甲酸甲酯, 天然气化工, 1989, 14(5): 46-53
- [4] 吴统立, 发展中的碳-化学品-甲酸甲酯, 云南化工, 1993, 20(4): 17-21
- [5] JAE S.LEE, J.C.KIM, Y.G.KIM, Methyl Formate as a New Building Block in C₁ Chemistry, Applied Catalysis, 1990, 57: 1-30
- [6] 徐克勋, 精细有机化工原料及中间体手册.北京: 化学工业出版社, 1998
- [7] 刁雪莹、徐秋实, 甲酸甲酯的合成及应用, 湖南化工, 1996, 26(2): 17-20
- [8] 周宾坤, 杨泽华, 甲酸甲酯氯化制双光气, 天然气化工, 1995, 20(6): 47-49
- [9] 王军伟, 刘昭铁, 张家琪等, 甲酸甲酯异构化制乙酸, 石油化工, 1999, 28(1): 62-66
- [10] 杜碧林, 于作龙, 甲酸甲酯与三聚甲醛偶联合成乙醇酸甲酯, 天然气化工, 1997, 22(6): 20-23
- [11] 李志锋, 杞卫东, 陈樑, 乙醇酸甲酯偶联反应的研究进展, 云南化工, 待发表
- [12] 贺德华, 黄卫国, 甲醛和甲酸甲酯偶联合成乙醇酸甲酯的研究: 酸催化剂的性能及反应条件的影响, 天然气化工, 1997, 22(4): 1-5
- [13] 孙党莉, 刘京林, 甲酸甲酯胺化合成 N-甲基甲酰胺的研究, 天然气化工, 1995, 20(4): 29-32
- [14] 张勇, 吴玉塘, 甲酸甲酯与乙烯加氢酯化合成丙酸甲酯天然气化工, 1996, 21(1): 5-8
- [15] 章江洪, 陈樑, 陈云华等, 环保绿色产品—碳酸二甲酯的开发研究, 云南化工, 2000增刊(2000年中南、西南十省事(区)市无机化学化工学术交流会论文专辑), 7: 32-34
- [16] 《合成材料助剂手册》编写组, 合成材料助剂手册.北京: 化学工业出版社, 1997
- [17] 李志锋, 陈樑, 章江洪等, 甲酸甲酯水解制备甲酸的工艺研究, 天然气化工, 2002, 27(3): 1-4

- [18] 李志锋, 陈樑, 陈云华等, 一氧化碳制备甲酸工艺的初步研究, 昆明理工大学学报, 2001, 26 (增刊): 271-279
- [19] 陈云华, 陈樑, 甲酸甲酯水解工艺的研究, 云南化工, 2000, 27(2): 3-5
- [20] 何健, 陈以德, 甲酸甲酯直接水解制甲酸的研究, 天然气化工, 1990, (15) 4: 5-10
- [21] 王川岚, 甲酸甲酯的合成及其应用, 四川化工, 1988, 3: 44-46
- [22] OEMV AG (AT), Fuel for internal combustion engines and application of methylformate, E.P.501097, C10L1/02B, 1993-08-03
- [23] 化工部科学技术情报研究所编写组, 世界精细化工产品技术经济手册.西安: 化学工业部科学技术情报研究所, 1988
- [24] 金革等译, 碳一化学工业生产技术, 1990
- [25] 王宴田, 孙继敏, 羰基化法生产甲酸甲酯工艺及其前景, 山东化工, 1992, 4: 7-11
- [26] Takeo Ikarashi, New MGC Process for High-Purity Carbon Monoxide Production and Review on Derivatives of Methyl Formate, Chemical Economy & Engineering Review, 1980, 12(8): 31-34
- [27] AIR PROD & CHEM (US), Process for producing methyl formate by the catalytic conversion of methanol, EP0026415, C07C69/06, 1981-04-08
- [28] 谢克昌, 李忠, 甲醇及其衍生物. 北京: 化学工业出版社, 2002
- [29] S.Sato, M.Iijima, T.Nakayama et al., Vapor-Phase Dehydrocoupling of Methanol to Methyl Formate over CuAl_2O_4 , Journal of Catalysis, 1997, 169(2): 447-454
- [30] 黄仲涛, 王乐夫, 甲酸甲酯合成与转化的催化技术, 煤炭转化, 1993, 16(3): 42-47
- [31] 莫珣桦、卢冠忠、严京峰等, 铜-钨复合催化膜在甲醇脱氢制甲酸甲酯中的应用, 催化学报, 1998, 19(1): 14-17
- [32] 郑林, 王乐夫, 甲醇选择性催化氧化制甲酸甲酯的催化剂研究, 天然气化工: C1 化学与化工, 1992, 17(5): 3-7
- [33] 杨迎春, 刘兴泉, 罗仕忠等, 合成气一步法合成甲酸甲酯的研究, 天然气化工, 1998, 23(1): 22-25
- [34] 杨迎春, 吴玉塘, 陈文凯, 合成气催化法一步合成甲酸甲酯研究进展, 天然气化工, 1997, 22(5): 39-44
- [35] 关新新, 赵维军, 甲酸甲酯的合成进展及其应用, 石油化工, 1992, 21(2):

120-125

- [36] Robert A.Head , Malcolm I.Tabb , Platinum-catalysed carbonylation of methanol to methyl formate , Journal of Molecular Catalysis, 1984,26: 149-158
- [37] 李志锋, 宁平, 陈樑等, 一氧化碳、甲醇羰基化液相合成甲酸甲酯工艺条件的初步研究, 云南化工, 2001, 28(4): 1-3,
- [38] 苏畅, 陈樑, 由含 CO 的尾气净化合成甲酸甲酯, 云南化工, 2000, 27(2): 28-31
- [39] <http://www.hschemical.com/>
- [40] <http://www.qifeng.com/zbff.htm>
- [41] <http://www.chinafac.com/aboutc.htm>
- [42] <http://www.lunangroup.com/intro.html>
- [43] <http://www.pjxxhg.com/gsjj.htm>
- [44] <http://www.chinafac.com/aboutc.htm>
- [45] 章江洪, 甲醇羰基化制甲酸甲酯的研究[硕士学位论文], 昆明, 昆明理工大学, 2001
- [46] Tsuan Y.Chang,Neil Yeoman,Ronald F.Cascone,Process for the Production of Methyl Formate,U.S.Patent4661624,1984,8,13
- [47] BASF Aktiengesellschaft,Ludwigshafen,Fed.Rep.of Germany.Preparation of Methyl Formate.USP4994603.1981,9,4
- [48] Adolfo Aguilo,Theodore Horlenko,Formic Acid, Hydrocarbon Processing, 1980, 59 (11): 120-130
- [49] 安纬珠, 吴玉塘, 贾朝霞等, 甲醇催化羰基化制甲酸甲酯研究, 天然气化工, 1990, 15 (1): 7-10
- [50] 吴玉塘, 安纬珠, 贾朝霞等, 甲醇催化羰基化制甲酸甲酯流动系统连续化模型试验, 天然气化工, 1990, 15(5): 33-38
- [51] 王金意, 徐建昌, 黄仲涛等, 甲醇羰基化制甲酸甲酯最佳工艺条件和动力学研究, 天然气化工 C1 化学与化工, 1990, 15 (3): 6-10
- [52] 杨丽媛, 甲酸生产概况及对发展甲酸生产的建议, 山东化工, 1989, 4: 36-40
- [53] 苏畅, 甲醇羰基化制甲酸甲酯及其水解的研究[硕士学位论文], 昆明, 昆明理工大学, 2000
- [54] 宋麟, 甲醇羰基化制甲酸甲酯的研究[硕士学位论文], 昆明, 昆明理工大学, 2002

- [55] 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, 天然气化工 C1 化学与化工, 1988, 13 (6): 7-17
- [56] 刘兴泉、吴玉塘、贾朝霞, DBN 的合成及其在甲醇羰化反应中的应用, 试剂, 1994, 16 (2): 68-70
- [57] 杨迎春、刘兴泉、罗仕忠等, 合成气一步法合成甲酸甲酯的研究, 天然气化工, 1998, 23 (1): 22-25
- [58] 中国科学院成都有机化学研究所, 甲酸甲酯的生产方法及设备, 中国, 1085892A, C07C 69/06, 1994, 4, 27
- [59] S.P.Tonner, D.L.Trimm, M.S.Wainwright, The Base-Catalysed Carbonylation of Higher Alcohols, Journal of Molecular Catalysis, 1983,18, 215-222
- [60] O.A.Tagayev et al, Kinet. Catal., (Russian), 27(1986),5,1122
- [61] 陈樑, 宁平, 陈云华等, 吡啶助催化甲醇液相羰化合成甲酸甲酯的研究, 天然气化工, 2002, 27 (1): 14-18

致 谢

本课题从立项之初到最后完成得到了许多老师和同学的支持与帮助，在此谨表示我深深的感谢：

感谢我的指导教师陈樑副教授，陈老师为本论文确立了研究方向，并在陈老师的悉心指导下，本论文得以顺利完成。近三年来，导师在学术上对我严格要求、谆谆教导，在生活中给予我无微不至的关怀，为培养我倾注了大量的心血与精力。导师渊博的知识、严谨的治学态度，忘我的工作精神和积极乐观的人生态度使我深受影响，堪为弟子的终生楷模。

感谢陈云华教授、宁平教授、黄兵副教授，他们对我热心指导，并在学习和生活上给予我帮助与关心。

感谢昆阳磷肥厂的潘克昌高级工程师，他对我的试验给予了大力的支持。

感谢云维厂的和诚恭高级工程师，他对我的论文给予鼓励和支持。

感谢师姐苏畅、章江洪、方智利，师兄宋麟，他们前期所做的大量的工作为本实验的进行打下了坚实的基础，保证了论文的顺利完成；还要感谢李志锋，师妹杨天宇、衷小琴和师弟任占冬，他们为我的论文完成给予了热情的帮助与支持。

在此，还要特别感谢关心、爱护我的家人。

李翔宇

2003年1