

聚甲氧基二甲醚的精制及应用研究进展

张晓宇, 蔡旺锋*, 张旭斌
(天津大学化工学院, 天津 300354)

摘要:介绍了聚甲氧基二甲醚(PODE_n)的合成机理,重点对聚甲氧基二甲醚合成产物的精制分离及应用进行了总结评述。指出开发新精制分离工艺,进一步提升 PODE_n 精制分离过程的经济性和环保性是今后研究的重点,同时拓展 PODE_n 在各个领域的应用也是未来研究的新方向。

关键词:聚甲氧基二甲醚;柴油添加剂;精制;应用

中图分类号:TQ22

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)03-0063-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.03.015

Research progress in refinement and applications for polyoxymethylene dimethyl ethers

ZHANG Xiao-yu, CAI Wang-feng*, ZHANG Xu-bin

(College of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300354, China)

Abstract: The reaction mechanism of polyoxymethylene dimethyl ethers (PODE_n) is introduced. The progress in refining separation and new applications of PODEs are reviewed in detail. The development of new purification methods and further improvement of the economic efficiency and the environmental protection of the refining separation of PODE_n are proposed as the research highlight in the future. Simultaneously, expanding the application of PODE_n in various fields is also the new direction of future development.

Key words: polyoxymethylene dimethyl ethers; diesel fuel additive; refinement; applications

石油危机的加剧以及全球范围内的环境问题已经受到人们的广泛关注。报告显示^[1],2015年全国机动车氮氧化物(NO_x)排放量为584.9万t;全国机动车颗粒物(PM)的排放量56.0万t,其中柴油车排放的氮氧化物(NO_x)接近汽车排放总量的70%,PM超过90%。另外,2015年我国甲醇价格降幅达20%^[2],甲醇生产过剩形势依然严峻,甲醇下游产品的开发与应用普遍受到人们的重视。

聚甲氧基二甲醚(polyoxymethylene dimethyl ethers, PODE_n)又称聚甲醛二甲醚,分子式为CH₃O(CH₂O)_nCH₃(n≥1),是目前公认的新型环保柴油添加组分。发展聚甲氧基二甲醚作为柴油调和组分不仅有利于缓解我国甲醇生产过剩问题,同时能够进一步缓解环境污染现状,具有极高的经济潜力和环保效益,受到国内外学者的广泛关注。

1 聚甲氧基二甲醚的合成简介

1.1 聚甲氧基二甲醚的合成原料及催化剂

聚甲氧基二甲醚[CH₃O(CH₂O)_nCH₃]主要通过提供两端封端基团(-CH₃, -O-CH₃)的化合物(主要包括甲醇、二甲醚、甲缩醛等)以及提供中间主链(-CH₂O-)的化合物(主要为甲醛、三聚甲

醛、多聚甲醛等)在酸性催化剂的催化作用下合成,如图1所示。

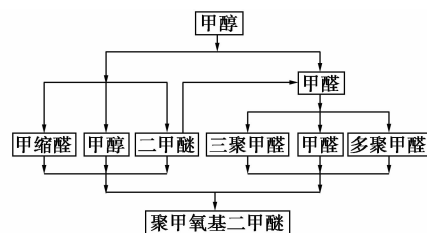


图1 聚甲氧基二甲醚的合成线路

合成聚甲氧基二甲醚反应催化剂主要包括无机酸催化剂、离子交换树脂催化剂、酸性离子液体催化剂、分子筛催化剂、固体超强酸催化剂。近年来科研人员又相继研发了新型应用于合成聚甲氧基二甲醚的催化剂,取得了一定的成效,已有相关文献对其进行了综述报道^[3],在此不再叙述。

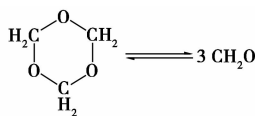
1.2 聚甲氧基二甲醚的反应机理

目前,已有部分关于聚甲氧基二甲醚合成机理报道,清华大学 Zheng 等^[4]研究了甲缩醛与多聚甲醛在离子交换树脂催化下的反应机理。中科院兰州化学物理研究所 Wang 等^[5]研究了磺酸功能化离子液体催化下合成 PODE_n 的反应机理。无论采取何

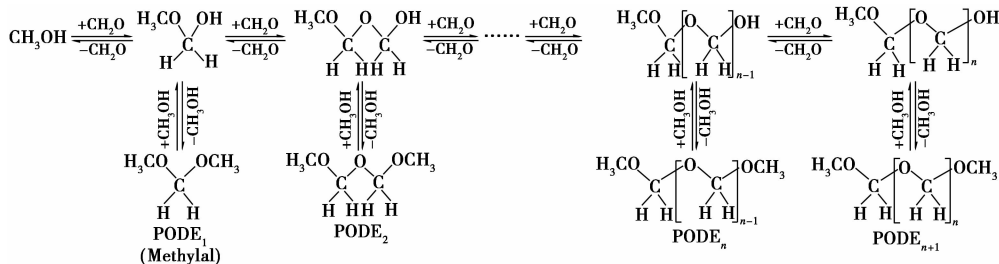
种原料合成聚甲氧基二甲醚,其反应机理均遵循逐级加成串联进行。

(1) 固体聚甲醛(多聚甲醛、三聚甲醛)解聚成甲醛分子单体溶解于液相。

三聚甲醛解聚:



多聚甲醛解聚:



(2) 解聚后的甲醛分子与提供封端基团的原料进行反应合成 PODE_n , 如图 2 所示。

图 2 聚甲氧基二甲醚的合成机理

在合成聚甲氧基二甲醚的同时也会伴随甲醛转化成三聚甲醛,甲醛单体发生歧化反应生成甲酸,甲酸与甲醇发生酯化反应生成甲酸甲酯等副反应。

2 聚甲氧基二甲醚的精制分离

由上述聚甲氧基二甲醚的反应机理可知,聚甲氧基二甲醚的合成产物是包含 PODE_n ($n \geq 1$)、甲醇、甲醛、三聚甲醛、甲酸、甲酸甲酯及水等物质的混合物,而直接用常规分离方法提纯虽然看似简单可行,但实际操作过程中总是难以得到理想纯度的 PODE_n 产品。主要问题如下:①精馏过程中甲醛气体在设备内壁及管道内易遇冷聚合成多聚甲醛固体堵塞管道,影响生产的连续性。②反应产物中含有一定的酸值。随着精馏过程中低沸点组分不断被分离,使得反应平衡逆向进行, PODE_n 在酸性条件下水解不断生成甲醇和甲醛。这不仅会使反应产物中甲醇难以彻底除去,同时水解又会释放出新的甲醛导致一系列连锁反应,甚至导致精馏过程中塔釜在高温时聚合结块。由于以上问题的存在,即使合成过程中产物的收率再高、选择性再好,也难以得到合乎实际要求的产品。

因此,要想得到合乎要求的产品必须进行聚甲氧基二甲醚的精制,即通过某一中间环节进一步降低甚至除去反应产物中的甲醛、水、酸值,使得后期能够通过现有技术常规的精馏等方法分离得到所需要的反应产物,或者在分离提纯过程中耦合各种方法进一步消除甲醛聚合,抑制反应物水解,简化工艺,保证生产的连续性。近年来,国内外学者对聚甲氧基二甲醚的研究重点逐渐由合成催化剂方向转向精制分离方向,并取得了一定进展。

2.1 除甲醛精制

CN103333060^[6]介绍了一种除醛精制聚甲氧基二甲醚的方法,通过向聚甲氧基二甲醚反应产物中加入质量分数为 40% ~ 50% 的浓 NaOH 水溶液,加入量为平衡产物质量的 10% ~ 20%,并在 50 ~ 60°C 下进行冷凝回流处理 0.5 ~ 1.0 h。静置分层,并将上层不含醛的液相产物进行干燥处理得到精制后反应产物。

CN103333061^[7]和 CN103319319^[8]分别介绍了通过向反应产物中分次加入固体亚硫酸盐和过碳酸钠,并进行冷凝回流处理,最后进行固液分离得到不含醛的 PODE_n 精制产物。该方法直接以固相投入,避免了低聚合度的产物在水溶液中溶解问题,反应后杂质可通过简单固液分离除去,有效降低成本。

CN104672067^[9]介绍了一种向平衡产物中通入过量氨气并进行冷凝回流处理,得到固液混合物并进行沉降分离,将得到的反应液进行蒸发结晶,把反应液中的轻组分过量的氨、甲醇、水等蒸发掉,同时液相中的六亚甲基四胺不断结晶析出,再进行固液分离分别得到六亚甲基四胺晶体和精制后聚甲氧基二甲醚产物。该方法能够达到除醛目的,并且有效降低了产物的酸值,然而在蒸发结晶除去氨、甲醇的同时,低沸点组分甲缩醛也会随之损失。

华东理工大学胡国庆等^[10]采用氢氧化钠溶液萃取反应产物中的甲醛,随后采用 4A 分子筛作为干燥剂除去萃取后的反应物料中的水分及甲醇。得到几乎不含甲醇、甲醛、水的 PODE_n 物料,最后将精制后的产物通过常压-减压精馏相结合的方法提取出质量分数分别为 99.06% 的甲缩醛、97.81% 的二聚产物、99.68% 的三聚产物以及 99.62% 的四聚产

物。该方法解决了装置堵塞及共沸产物夹带过多的问题,但是采用该萃取方法进行精制物料损失比例较高。

以上通过向产物中加入其他物质与甲醛发生化学反应的方法进行除甲醛,避免了精馏过程中甲醛聚合问题,同时中和产物中的酸值,得到无酸无醛的溶液,可以直接进行精馏分离,是普遍采用的常规精制方法。但同时也会造成一定比例反应产物的流失难以回收,被除去的甲醛无法重复利用,生成一定量的污染废水,同时溶解在反应产物中的少量盐对于后期连续生产过程中不断积累产生新的不确定性影响。

近年来,研究人员也相继研发了一些新型、环保的精制工艺,并取得了一定成果。

商红岩等^[11-12]开发出采用固定床或浆态床催化加氢进行产物精制的方法。将反应产物通过固定床或浆态床,采用骨架金属催化剂将产物中的甲醛加氢还原为甲醇,进而对产物进行常-减压精馏。

该方法不仅能够有效除去产物中的甲醛,同时生成物甲醇为自身体系内的物质,聚甲氧基二甲醚的收率大于97%,原子利用率接近100%,工艺过程无废弃物的排放,属于绿色环保工艺。

江苏凯茂石化科技有限公司叶子茂等^[13]研发出一种用于除甲醛的吸附材料,以硅胶、纤维树脂或活性炭为载体,并以带氨基活性基团的有机物进行改性制得。首先将聚甲氧基二甲醚产品送入装有该吸附材料的吸附塔中进行甲醛吸附,待吸附塔中吸附材料饱和后在150℃下进行脱附再生,并再次对聚甲氧基二甲醚产物进行吸附脱醛。

通过化学吸附-脱附的方法不仅降低了产物中的醛含量,实现了产品的精制,同时可以回收大部分被吸附的甲醛,提高了甲醛的利用率。

2.2 除水精制

在酸性条件下水的存在会使反应产物 PODE_n 水解,极大影响了反应产物的分离效果。且 PODE_2 与水共沸, PODE_2 产品中含有大量水会形成油水两相,必须除水才能得到较纯的 PODE_2 产品。

钟娅玲等^[14]研发出一种聚甲氧基二甲醚气相物料流脱水的方法,所述气相物料流各组成成分体积分数为2%~10%水、3%~5%甲醇、60%~80% PODE_2 、剩余为 PODE_{3-8} 。首先将气相物料流从一级吸附塔顶通入,在吸附塔内完成吸附反应,随后气相物料流被送入二级吸附塔进行同样吸附过程,一级吸附塔进入再生阶段,再生完成后物料流再返回

第一吸附塔进行吸附,第二吸附塔进行再生阶段,如此反复直到产物中的含水量达到要求。再生阶段的解吸液则可返回前一工段循环利用。采用此工艺方法能够将气相物料流的含水量控制在质量分数0.05%以下,同时无污染物排放,保证了生产连续性。

北京东方红升新能源应用技术有限公司商红岩等^[15]开发出一种用于制取聚甲氧基二烷基醚的液相变温吸附分离脱水方法。吸附塔中的干燥剂为活性氧化铝、分子筛、硅胶等干燥剂中的一种或按任意比例组合的2组。该工艺包括吸附阶段、卸料阶段、再生阶段、冷却阶段和充压阶段。采用该工艺能够有效除去液相反应产物中的水,将产物含水量降低至 $10 \times 10^{-6} \sim 100 \times 10^{-6}$ 。同时使得再生过程中部分冷凝液得以回收利用,无二次污染。

3 聚甲氧基二甲醚的应用

目前,随着聚甲氧基二甲醚工业化提速,聚甲氧基二甲醚在不同领域的应用也成为人们研究的重点。

3.1 作为柴油添加剂的应用

聚甲氧基二甲醚因其自身优良的物化特性,被公认为环保型柴油添加组分,原因如下^[16-18]:
① PODE_n 能有效提高柴油的十六烷值及含氧量,有效提高柴油的燃烧效率,大幅度减少发动机尾气颗粒物、氮氧化物、烃类物质及一氧化碳等污染物的排放,使其达到国V排放标准。
② PODE_n 具有较高的沸点,不易挥发,且平均熔点较低,有较好的低温属性,能够适用于海拔高寒冷缺氧等地区。
③ PODE_n 作为柴油添加剂能够有效提高柴油的润滑性能,降低发动机的摩擦损耗,有利于延长发动机使用寿命。
④ PODE_n 具有较高的闪点,安全性能高,使用时不需要对发动机及油箱等系统进行特殊改造。
⑤ PODE_n 主要是由甲醇、甲醛及其衍生物合成,能有效缓解我国甲醇生产过剩的问题,同时原料廉价易得,经济效益好。

肖潇等^[19]对 PODE (体积比 $\text{PODE}_3:\text{PODE}_4=65:35$)与柴油的互溶性进行了研究,研究表明,在20℃下各种浓度的 PODE 与柴油的混合溶液性能稳定,在5℃时能保证 PODE 与柴油稳定互溶的 PODE 体积分数最大为20%,到了0℃时最大体积分数为10%,否则会发生明显密度分层。水对混合溶液相容性影响不大,采用丁醇作为助剂能够有效地降低混合溶液密度及分层温度。

清华大学 Wang 等^[20]对添加 PODE₃₋₄的柴油燃料燃烧性能进行了详细测试,结果表明,向柴油中添加体积分数 20% 的 PODE₃₋₄,轻型柴油机大负荷工况下的碳烟排放下降 90%,热效率提升 2%,CO 排放下降 90%,NO_x 排放略有提高。重型柴油机 ESC 循环的 PM 排放总量下降 36.2%,平均有效热效率提高 0.85%。

CN104531236 报道了由汽油、柴油、PODE₃₋₄组成的一种内燃机用宽馏分燃料^[21]。通过合理地控制汽油、柴油、聚甲氧基二甲醚三者的比例,将 PODE_n 的高含氧量及十六烷值,汽油的高挥发性能等特点进行综合利用,三者优势互补,该燃料燃烧热效率可以达到或者超过柴油水平,烟碳排放也明显降低。

3.2 其他领域的新应用

3.2.1 作为绿色环保型溶剂

王立志等^[22]公开了一种以聚甲氧基二甲醚为主要成分的无毒卸甲水及其制备方法。以环保型溶剂 PODE₃₋₄为主剂,辅助表面活性剂、水、甘油等物质,无毒副作用,溶解能力强,去除指甲油仅需几分钟甚至几十秒钟。避免了传统卸甲水时间较长及原料对人体的毒副作用的缺陷。

该方法为聚甲氧基二甲醚的应用开辟了新的渠道。聚甲氧基二甲醚低聚合度组分具有极强的溶解性能,是极具发展潜力的新型绿色环保溶剂。目前 PODE_n 作为有机溶剂方面的研究报道较少,因此在不同领域开发 PODE_n 产品作为新型环保溶剂具有较高的研究和应用价值。

3.2.2 PODE₂ 的新应用

中国科学院大连化学物理研究所 Ni 等^[23]开发出以聚甲氧基二甲醚二聚体(PODE₂)、一氧化碳、氢气为主要原料合成制备乙二醇的中间体的聚甲氧基二甲醚羰化物,再通过加氢水解得到乙二醇的工艺路线。采用该方法 PODE₂ 原料转化率高,反应条件温和,产物通过后期处理可得到乙二醇,为不太适合作为柴油添加剂的 PODE₂ 产品应用开辟了新的途径。

王辉等^[24]采用 PODE₂ 代替甲醛与苯酚在磷酸催化下合成双酚 F。利用 PODE_n 在酸性条件下发生水解缓慢释放甲醛的特点,合理控制了反应过程中甲醛的加入量。该方法与传统的甲醛为原料相比,产物选择性有了显著提升,双酚 F 的收率和选择性可达 99% 和 95.8%。该方法将 PODE₂ 作为“固定”甲醛的化合物,为 PODE₂ 产品应用提供了新

的思路。

由于合成 PODE_n 的产物分布符合 Schulz-Flory 规律^[25],产物中甲缩醛和 PODE₂ 的质量分数占到 50% 以上,适合作为柴油添加剂的 PODE₃₋₅ 质量分数相对较少。因此,将生产柴油添加剂的副产物 DMM₂ 直接加工为经济价值更高的产品的研究也成为国内外学者研究的新方向。

4 结语

2015 年国家能源局拟立项“聚甲氧基二甲醚调和柴油(D10)”行业标准^[26],计划于 2016 年完成。这将进一步规范国内聚甲氧基二甲醚的工业化生产及应用,预示着国内聚甲氧基二甲醚作为柴油调和组分的发展将逐步走向成熟。但目前在实际生产中仍然存在工艺复杂、能耗高等问题,进一步开发并完善精制工艺方法,使得 PODE_n 各聚合度产品的分离更加简单、经济、环保将会是今后研究的关键。除了传统的作为柴油添加剂之外,PODE_n 产品(尤其是不太适合作为柴油添加剂的 PODE₂ 产品)在其他领域的应用也是未来学者进行研究的新方向。相信在不久的将来,PODE_n 产品将会有更广阔的应用空间。

参考文献

- [1] 环境保护部机动车排污监控中心. 2016 年中国机动车环境管理年报[R]. 中华人民共和国环境保护部, 2016.
- [2] 中国石油和化学工业联合会. 2015 年中国石油和化工行业经济运行回顾与展望[J]. 国际石油经济, 2016, (2): 39-45.
- [3] 王云芳, 步长娟, 邢金仙. 合成聚甲氧基二甲醚催化剂研究进展[J]. 现代化工, 2015, 35(4): 38-41.
- [4] Zheng Yanyan, Tang Qiang, Wang Tiefeng, *et al.* Synthesis of a green diesel fuel additive over cation resins[J]. Chemical Engineering & Technology, 2013, 36(11): 1951-1956.
- [5] Wang Fang, Zhu Gangli, Li Zhen, *et al.* Mechanistic study for the formation of polyoxymethylene dimethyl ethers promoted by sulfonic acid-functionalized ionic liquids[J]. Journal of Molecular Catalysis a-Chemical, 2015, 408: 228-236.
- [6] 洪正鹏, 商红岩, 郭振国, 等. 一种精制及提纯聚甲醛二烷基醚的方法: CN, 103333060A[P]. 2013-10-02.
- [7] 洪正鹏, 商红岩, 郭振国, 等. 一种精制及提纯聚甲醛二烷基醚的方法: CN, 103333061A[P]. 2013-10-02.
- [8] 洪正鹏, 商红岩, 郭振国, 等. 一种精制及提纯聚甲醛二烷基醚的方法: CN, 103319319A[P]. 2013-09-25.
- [9] 商红岩, 洪正鹏, 叶子茂, 等. 一种精制聚甲氧基二烷基醚的方法: CN, 104672067[P]. 2015-06-03.
- [10] 胡国庆, 田恒水, 魏永梅, 等. 新型柴油添加剂聚缩醛二甲醚的分离研究[J]. 石油与天然气化工, 2015, (5): 52-54, 59.

时,发生可逆的氧化还原过程,电解液回到放电初始状态。

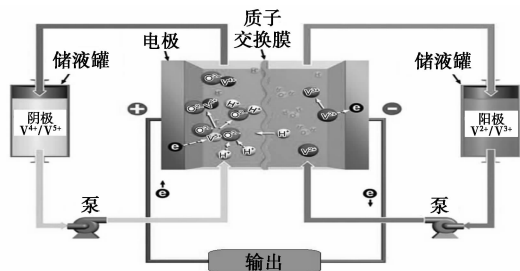


图 1 全钒液流电池原理图

1.2 温度对全钒液流电池的影响

通过实验研究,人们发现 VRB 系统的性能受温度的影响明显,电池的库仑效率随着温度降低而增大,而能量效率随着温度的升高而上升^[2]。如何控制 VRB 的工作温度以期达到最佳的工作状态是问题的关键。Al-Fetlawi 等^[3]提出了一个 VRB 的非等温模型,并通过数值模拟,得出电池内部局部反应的不同将造成局部温度的差异,并最终会影响电池的性能。因此,他提出 VRB 系统中需要一个有效的热管理策略。唐重樾等^[4]基于对流传热的原理,提出了一个关于全钒液流电池系统的热模型,通过改变设计系统的对流换热参数和电解液流量来控制 VRB 系统内的温度分布。

1.3 关键材料及流场设计对全钒液流电池传质的影响

通过对 VRB 电极常用的石墨毡电极进行不同

的处理来强化其传输电子的能力以提高 VRB 性能。Sun 等^[5]对石墨毡进行酸处理和热处理,发现均能大大提高石墨毡在钒电池中的性能,对处理后的石墨毡进行分析,发现比表面积增大,且其表面 C—OH 和 C=OOH 官能团量有所增加,其中有利于电子传输的 C—OH 基团占主要地位,提高了电极活性。在酸处理及热处理的基础之上,刘迪等^[6]将电化学处理过的石墨毡电极材料与同种材料用酸及热处理得到的石墨毡电极进行性能上对比。结果表明,电化学处理后的电极性能更加优越。这可能是由于电化学处理后得到的石墨毡电极 C—OH 基团相比于酸及热处理的石墨毡电极有所增多,更加有利于电子的传输。

目前,Nafion 系列膜以其优异的电导率和化学稳定性成为 VRB 中最广泛使用的质子传导膜。但是 Nafion 膜在水溶液中溶胀程度较高、钒离子渗透率较快,极大地影响了 VRB 的电池性能^[7]。从 Schmidt-Rohr 等^[8]提出的平行水信道模型中看出,Nafion 膜内部是由具有强亲水性的磺酸基团侧链和具有强疏水性的碳氟主链构成。当膜浸泡在水溶液中时,强亲水性的磺酸基团吸收水分并发生溶胀,传导膜内部形成空腔成为带有孔结构的薄膜,同时也加速了钒离子的渗透,从而影响 VRB 的性能。因此在研究 VRB 系统交换膜的过程中,人们通过向 Nafion 膜中添加疏水性聚合物来降低 Nafion 膜的溶胀程度,进而降低钒离子的渗透率^[9-11]。丁聪等^[12]

(上接第 66 页)

[11] 商红岩,赵会吉,洪正鹏,等.一种浆态床催化加氢精制聚甲醛二烷基醚的方法:CN,103333055[P].2015-03-18.

[12] 商红岩,赵会吉,洪正鹏,等.一种固定床催化加氢精制聚甲醛二烷基醚的方法:CN,103333059[P].2014-09-17.

[13] 叶子茂,向家勇.一种用于聚甲氧基二烷基醚中甲醛的吸附材料及聚甲氧基二烷基醚的精制方法:CN,104722275[P].2015-06-24.

[14] 钟娅玲,钟雨明,肖军,等.一种聚甲氧基二甲醚生产过程中的气相物料流脱水方法:CN,104725198[P].2015-06-24.

[15] 商红岩,冯孝庭,朱德江,等.用于制取聚甲氧基二烷基醚的液相变温吸附分离脱水方法:CN,104803833[P].2015-07-29.

[16] 韩红梅.聚甲氧基二甲醚合成技术进展及产业化建议[J].煤炭加工与综合利用,2014,(4):30-32.

[17] Marchionna M, Patrini R. Liquid mixture consisting of diesel gas oils and oxygenated compounds: CA, 2314043 [P]. 2001-01-22.

[18] Moulton D S, Naegeli D W. Diesel fuel having improved qualities and method of forming: US, 5746785 [P]. 1998-05-05.

[19] 肖潇,郑轶,王云芳,等.聚甲氧基二甲醚(PODE)与柴油的互

溶性研究[J].柴油机,2015,(3):24-28.

[20] Wang Zhi, Liu Haoye, Zhang Jun, et al. Performance, combustion and emission characteristics of a diesel engine fueled with polyoxymethylene dimethyl ethers (PODE3-4)/diesel blends[J]. Energy Procedia, 2015, 75: 2337-2344.

[21] 王志,刘浩业,王建昕.一种内燃机用宽馏分燃料:CN,104531236[P].2015-04-22.

[22] 王立志,何卓人,王东宇.一种无毒性卸甲水及其制备方法:CN,104398404[P].2015-03-11.

[23] Ni Youming, Zhu Wenliang, Liu Hongchao, et al. Method for preparing polyoxymethylene dimethyl ether carbonyl compound and methoxyacetic acid methyl ester: WO, 2015095997 [P]. 2015-07-02.

[24] 王辉,朱健,沈俭一.多聚甲氧基二甲醚在双酚 F 合成中的应用[J].精细化工,2016,(1):86-91.

[25] Zhao Yupei, Xu Zheng, Chen Hui, et al. Mechanism of chain propagation for the synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers[J]. Journal of Energy Chemistry, 2013, 22(6): 833-836.

[26] 国家能源局.2015年能源领域行业标准制(修)订计划[R].2015. ■