论 文

离子液体与绿色工程专刊

离子液体在环丁砜中催化多聚甲醛合成三聚甲醛的研究

马炜婷, 胡玉峰*, 魏立虎, 高跃

重质油国家重点实验室, 中国石油大学(北京)化学工程学院, 北京 102249

*通讯作者, E-mail: huyf3581@sina.com

收稿日期: 2016-05-30; 接受日期: 2016-08-17; 网络版发表日期: 2016-11-17

国家自然科学基金(编号: 21576285, 21276271)资助项目

摘要 利用多聚甲醛和环丁砜等非质子溶剂合成三聚甲醛有望克服利用甲醛水溶液或甲醛气体合成三聚甲醛面临的诸多问题, 但多聚甲醛的分解和三聚甲醛的合成需在不同温度下进行, 且现有催化剂的效果偏低。为此, 本文系统研究了典型离子液体的催化效果, 包括由硫酸氢根、甲基磺酸根、苯磺酸根、对氯苯磺酸根、对甲基苯磺酸根或磷酸二氢根和咪唑类或吡咯烷酮类阳离子形成的离子液体的催化效果。同时, 研究了阴阳离子结构对离子液体的 Hammett 酸度函数 H_0 值的影响及具有良好催化效果的适宜 H_0 值范围, 获得了能使多聚甲醛的分解和三聚甲醛的生成在同一温度下进行, 同时提高三聚甲醛收率和甲醛转化率的离子液体催化剂, 为建立三聚甲醛合成新技术奠定了基础。

关键词 三聚甲醛, 多聚甲醛, 环丁砜, 离子液体催化剂

1 引言

三聚甲醛(TOX), 即 1,3,5-三氧杂环己烷^[1], 是生产聚甲醛工程塑料(POM)的主流单体^[2], 并可替代甲醛广泛用于大宗化学品及精细化学品的合成, 包括彩照稳定剂、烟熏剂、杀虫剂(草甘磷、乙草胺、丁草胺、八氯二丙醚等)、黏接剂(酚醛树脂、脲醛树脂、密胺树脂胶黏剂等)、消毒剂、抗菌药等^[3]。POM 是世界 3 大通用工程塑料中性能最优异的工程塑料^[3], 被誉为“塑料中的金属”, 具有很好的弹性模数、硬度、刚性和机械性能及独特的自润滑性, 可在机械工

业、轻工、电子电器、汽车工业、农业机械等领域替代铜、铝、锌等有色金属及合金制品。POM 在我国拥有广泛的应用领域和巨大的市场需求, 而全球对 POM 的需求以每年 6% 的速度增长^[3], 因此迫切需要通过新建生产线等方式扩充 TOX 的产能来满足生产 POM 的需求^[3,4]。

目前工业中生产 TOX 的方法是将 37 wt% (质量百分数) 的甲醛水溶液浓缩至约 55 wt%, 然后用硫酸作催化剂生产三聚甲醛^[5]。但甲醛在水溶液中与水发生系列水化反应, 生成系列 n - 甲醛水化物($\text{HO}-(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$, $n \geq 1$)^[6,7], 导致生成 TOX 的反应物($n=3$)的

引用格式: 马炜婷, 胡玉峰, 魏立虎, 高跃. 离子液体在环丁砜中催化多聚甲醛合成三聚甲醛的研究. 中国科学: 化学, 2016, 46: 1343–1349
Ma W, Hu Y, Wei L, Gao Y. Synthesis of trioxane from polyformaldehyde in sulfolane catalyzed by ionic liquids. *Sci Sin Chim*, 2016, 46: 1343–1349, doi: 10.1360/N032016-00111

平衡浓度很低, 产物三聚甲醛的平衡浓度仅约 2%^[5,8-10]。若增大甲醛表观浓度, 则水化反应和硫酸的盐析作用极易使高 n 值的水化物沉积析出, 这一方面降低了甲醛转化为三聚甲醛的转化率, 同时堵塞设备并很难清除, 因此生产中无法通过增加甲醛表观浓度增加反应物和产物浓度^[11-13]。因此, 只能采用反应精馏工艺生产三聚甲醛。但由于水的汽化热很高, 导致能耗很高。同时, 该工艺导致大量甲酸生成, 这是三聚甲醛生产过程中最严重的副产物, 它不但消耗甲醛, 还会与水和三聚甲醛一起以共沸物的形式进入气相馏出物并严重腐蚀后续设备, 使这些设备不得不采用昂贵的哈氏合金, 大大增加了设备投资^[14]。上述工艺中三聚甲醛的合成精制大致分 9 个工段单元^[14], 即稀甲醛溶液提浓、三聚甲醛合成(反应精馏)、馏出液依次脱轻、精馏提浓、冷冻结晶、离心熔融、碱萃取、精制(两次精馏)、污水处理等, 工艺十分复杂、能耗很高。

利用甲醛气体合成三聚甲醛(气相法)可克服利用甲醛水溶液导致的能耗高、副产物多的缺点, 但甲醛的转化率依旧很低, 且高压反应对设备要求很高、气相法的设备利用率很低^[15]。为此, Haubs 等^[15]提出了利用(多聚甲醛+非质子溶剂)体系合成三聚甲醛的新方法: 先在高温条件下将多聚甲醛分解为甲醛并溶于非质子溶剂中, 形成(甲醛+非质子溶剂)溶液, 然后降低(甲醛+非质子溶剂)体系的温度并在较低温度下加入催化剂合成三聚甲醛。新型反应体系有望克服水溶液体系的诸多缺点, 但多聚甲醛的分解和三聚甲醛的生成在不同温度下进行, 必然增加能耗, 特别是我们的预备实验(表 1)表明, 利用其列举的催化剂合成三聚甲醛时, 三聚甲醛的收率低, 说明需针对该类新型反应体系研制新型催化剂^[15]。

离子液体已被用作由甲醛水溶液合成三聚甲醛的新型催化剂, 以适宜的离子液体(文献未报道其详细结构和名称)为催化剂、甲醛水溶液为原料合成三聚甲醛的工艺已完成了工业中试试验并且取得了良好效果^[14]。离子液体催化剂的优势是腐蚀性较硫酸显著降低, 使设备投资降低、工艺相对简单, 同时催化选择性显著提高^[14,16]。但迄今尚未见以离子液体为催化剂、利用(多聚甲醛+非质子溶剂)体系合成三聚甲醛的研究报道。

本文旨在研究建立利用(离子液体+多聚甲醛+非质子溶剂)体系合成三聚甲醛的新方法, 所研究的离

子液体包括咪唑类和吡咯烷酮类离子液体, 非质子溶剂主要选环丁砜。新方法可使多聚甲醛的分解和三聚甲醛的生成在较低、同一温度下进行, 并可提高三聚甲醛的收率、降低副产物甲酸的生成浓度。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

N-甲基咪唑(99%, 分析纯)购于西亚试剂(中国)。*N*-甲基吡咯烷酮(98%, 分析纯)、2-吡咯烷酮(99%, 分析纯)、三氟甲基磺酸(98%, 分析纯)、环丁砜(98%, 化学纯)、对氯苯磺酸(98%, 分析纯)均购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司(中国)。甲基磺酸(98%, 分析纯)、苯磺酸(98%, 分析纯)、对甲基苯磺酸(99.0%, 分析纯)、对硝基苯胺(99.5%, 分析纯)、乙醇(99.8%, 色谱纯)购于天津市光复精细化工有限公司(中国)。浓磷酸(85%, 优级纯)购于国药集团北京试剂公司(中国)。浓硫酸(95%~98%, 分析纯)和乙酸乙酯(99.5%, 分析纯)购于北京化工厂(中国)。1,3-丙磺酸内酯(99%, 分析纯)、1-氯代丙烷(99%, 分析纯)、1-氯代丁烷(99%, 分析纯)、1-氯代正辛烷(99%, 优级纯)购于上海嘉辰化工有限公司(中国)。多聚甲醛(96%, 化学纯)购于山东辰信新能源有限责任公司(中国)。以上所有试剂使用前未进行提纯操作。

卡尔费休水分测定仪 ZKF1A(上海精密仪器厂, 中国), 立式旋转蒸发器 R206D(上海申生科技有限公司, 中国), 气相色谱仪 SP-3420A(北京北分瑞利分析仪器(集团)有限责任公司, 中国), 水热合成反应釜 KH-25(上海耀特仪器设备有限公司, 中国), 电位滴定仪 ZDJ-5(上海精密科学仪器有限公司, 中国)和紫外分光光度计 UV-2550(岛津, 日本)。

2.2 离子液体的制备

2.2.1 *N*-甲基吡咯烷酮类离子液体的制备

N-甲基吡咯烷酮类离子液体是利用 *N*-甲基吡咯烷酮和选定酸通过酸碱中和反应制备, 为一步法合成。在冰水浴中将酸缓慢滴加到 *N*-甲基吡咯烷酮中, 磁力搅拌, 待反应完全后用乙酸乙酯洗涤 3 次, 在 70℃真空干燥 48 h 即可得到所需离子液体。具体过程和方法见本课题组的前期研究^[17,18], 其反应方程式为:

2.2.2 咪唑类离子液体的制备

合成 *N*-甲基咪唑硫酸氢盐([MIM][HSO₄])的方法与合成 *N*-甲基吡咯烷酮类离子液体的方法^[17,18]类似。合成 1-丙基-3-甲基咪唑硫酸氢盐([C₃MIM][HSO₄])、1-丁基-3-甲基咪唑硫酸氢盐([C₄MIM][HSO₄])和 1-辛基-3-甲基咪唑硫酸氢盐([C₈MIM][HSO₄])的方法为两步法, 具体过程见文献^[19,20], 反应方程式为:

2.2.3 功能型离子液体的制备

1-磺基丙基-3-甲基咪唑硫酸氢盐([C₃SMIM][HSO₄])、1-磺基丙基-3-甲基咪唑甲基磺酸盐([C₃SMIM][MSA])、1-磺基丙基-3-甲基咪唑三氟甲基磺酸盐([C₃SMIM][TFO])和 1-磺基丙基-2-吡咯烷酮硫酸氢盐([C₃SNHP][HSO₄])等磺化离子液体的制备方法与烷基咪唑类离子液体的制备方法一样, 也是两步法, 具体参照文献方法^[19,20]进行, 反应方程式为:

2.3 离子液体 Hammett 酸度 H_0 的测定

酸度函数 H_0 的定义为:

$$H_0 = \text{PK}_b - \log \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]} \quad (6)$$

其中, PK_b 是指示剂的质子化形式(B 的共轭酸)的解离常数, $[\text{BH}^+]$ 和 $[\text{B}]$ 分别是质子化形式的指示剂与未质子化指示剂的摩尔浓度。

本文通过紫外-可见分光光度法测定离子液体的 H_0 值^[21]。首先测定碱性指示剂 B 及其被离子液体质子化形成的 $[\text{BH}^+]$ 分别在特征吸收峰 λ_{max} 处的吸光值, 然后计算 $[\text{BH}^+]/[\text{B}]$:

$$\frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]} = \frac{1 - A_{\text{max,B}} / A_{\text{max,IL}}}{A_{\text{max,B}} / A_{\text{max,IL}}} \quad (7)$$

其中, $A_{\text{max,B}}$ 和 $A_{\text{max,IL}}$ 分别是纯指示剂和加入离子液体后特征吸收峰 λ_{max} 处的吸光值。

本实验选择对硝基苯胺($\text{PK}_b=0.99$)为碱性指示剂, 环丁砜为溶剂进行测定, 其中离子液体的浓度为 10 mmol L^{-1} , 指示剂浓度为 $5.7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ 。

2.4 三聚甲醛的合成

利用多聚甲醛合成三聚甲醛的反应分两步进行, 其一是多聚甲醛在离子液体的催化作用下分解为甲醛并溶入环丁砜形成溶液, 其二是环丁砜溶液中的甲醛在离子液体的催化作用下环化形成三聚甲醛。反应方程式为:

本实验采用一锅法^[22]合成, 多聚甲醛的分解与三聚甲醛的合成在同一反应器内、同一温度下进行, 具体操作如下。

在 25 mL 的密闭反应釜中依次加入环丁砜、多聚甲醛 $[15 \text{ g}/(100 \text{ g 环丁砜})]$ 、离子液体 $[0.01 \text{ mol}/(100 \text{ g 环丁砜})]$, 然后搅拌并加热至 150°C , 反应 1 h 后取样分析。三聚甲醛的浓度由气相色谱分析测定(气相色谱仪采用 TCD 检测器, 内标为色谱级乙醇), 反应液的酸值由电位滴定仪测定。

3 结果与讨论

首先在预备实验中研究了文献中催化剂的效果^[15], 实验结果见表 1, 其中溶液酸值的变化是由于在合成三聚甲醛过程中形成了副产物甲酸。

表1 预备实验的结果

催化剂 ^{a)}	三聚甲醛收率(%)	酸值变化(ppm)
硫酸	34.80	9117
磷钨酸	0	22739
高氯酸	37.96	16553
三氟甲基磺酸	31.64	11778

a) 来自文献[15]

3.1 阴离子结构对离子液体催化效果的影响

从上述式(9)可知, 酸催化剂既可催化三聚甲醛生成, 又可催化其分解^[23], 因此研究适宜的阴阳离子结构至关重要. 因此, 首先研究了阴离子为硫酸氢根、甲基磺酸根、苯磺酸根、对氯苯磺酸根、对甲基苯磺酸根和磷酸二氢根的离子液体对利用多聚甲醛合成三聚甲醛的催化效果, 结果见表2.

由表2可知, 阳离子一定时, 离子液体的催化效果与其酸性密切相关(离子液体的酸性越强, 其 H_0 值越小). 离子液体的酸性(H_0)与其阴离子结构密切相关, 当阳离子一定时, 阴离子电荷密度越低, 离子液体的酸性越强. 典型例子是[HNMP][TFO]和[HNMP]-[MSA], 由于[TFO]⁻中的 $-\text{CF}_3$ 是强吸电子基团, 因此[TFO]⁻的电荷密度低于[MSA]⁻, 相应地[HNMP][TFO]和[HNMP][MSA]的 H_0 分别为1.20和1.83, 前者的酸性明显强于后者. 另一典型例子是[HNMP][*p*-ClBSA]和[HNMP][*p*-TSA], 由于 $-\text{Cl}$ 是强吸电子基团, 因此[*p*-ClBSA]⁻的电荷密度低于[*p*-TSA]⁻, 这两种离子液体的 H_0 分别为1.77和1.84. 由表2可知, 利用(多聚甲醛+环丁砜+离子液体催化剂)体系合成三聚甲醛时,

离子液体应具备适中酸性. 酸性过强(如阴离子为[TFO]⁻的离子液体), 则三聚甲醛的生成浓度偏低, 而副产物甲酸的浓度偏高. 其原因应是式(9)的逆反应速率(即三聚甲醛的分解速率)随酸催化剂酸性的增强而加快^[23], 进而导致产物三聚甲醛浓度降低. 另外, 若离子液体催化剂的酸性过低(如[H_2PO_4]⁻形成的离子液体), 则式(9)的正反应速率偏低, 三聚甲醛的生成浓度也较低. [HNMP][MSA]和[HNMP][*p*-TSA]的 H_0 适中, 其催化效果最好(三聚甲醛收率最高), 反应溶液中三聚甲醛的浓度高达8.65 wt%, 远高于现有工业生产中利用甲醛水溶液合成三聚甲醛时釜液中三聚甲醛的浓度(约2 wt%^[5]), 且反应过程中体系酸值的变化(由于生成甲酸^[3,5,14])约2000 ppm, 比使用其他(使三聚甲醛收率高于60%的)离子液体催化剂时小. 综合而言, 阴离子对离子液体催化效果影响的顺序依次为: [MSA]⁻ $\approx$ [*p*-TSA]⁻ > [*p*-ClBSA]⁻ > [HSO_4]⁻ > [BSA]⁻ > [H_2PO_4]⁻ > [TFO]⁻.

3.2 阳离子结构对离子液体催化效果的影响

由于阳离子结构也会影响离子液体的酸性, 因此可能对离子液体的催化效果产生重要影响. 为此, 研究了*N*-甲基咪唑类阳离子和吡咯烷酮类阳离子对有关离子液体催化效果的影响, 结果见表3.

由表3可知, 非功能化咪唑类离子液体的催化效果整体低于吡咯烷酮类离子液体, 且两类离子液体的催化效果均随其 H_0 增大而减小. 首先, 咪唑类离子液体的酸性较弱, 其中[HMIM][HSO_4]⁻的酸性最弱(本实验中无法确定其 H_0 值), 随着咪唑阳离子尾链

表2 阴离子结构对离子液体催化效果的影响

离子液体	离子液体简写	阴离子结构	H_0	三聚甲醛收率(%)	酸值变化(ppm)
<i>N</i> -甲基吡咯烷酮甲基磺酸盐	[HNMP][MSA]	$\text{H}_3\text{C}-\text{SO}_3^-$	1.83	67.58	2002
<i>N</i> -甲基吡咯烷酮对甲苯磺酸盐	[HNMP][<i>p</i> -TSA]	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^-$	1.84	67.41	2036
<i>N</i> -甲基吡咯烷酮对氯苯磺酸盐	[HNMP][<i>p</i> -ClBSA]	$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^-$	1.77	65.59	2492
<i>N</i> -甲基吡咯烷酮硫酸氢盐	[HNMP][HSO_4]	$\text{HO}-\text{SO}_3^-$	1.70	62.80	2138
<i>N</i> -甲基吡咯烷酮苯磺酸盐	[HNMP][BSA]	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{SO}_3^-$	1.88	60.97	2513
<i>N</i> -甲基吡咯烷酮磷酸氢盐	[HNMP][H_2PO_4]	$\text{HO}-\text{P}(\text{OH})_2^-$	- ^{a)}	56.67	2036
<i>N</i> -甲基吡咯烷酮三氟甲基磺酸盐	[HNMP][TFO]	$\text{F}_3\text{C}-\text{SO}_3^-$	1.20	44.36	8634
1-磺基丙基-3-甲基咪唑硫酸氢盐	[C ₃ SMIM][HSO_4]	$\text{HO}-\text{SO}_3^-$	1.65	62.57	2148
1-磺基丙基-3-甲基咪唑甲基磺酸盐	[C ₃ SMIM][MSA]	$\text{H}_3\text{C}-\text{SO}_3^-$	1.80	66.04	2013
1-磺基丙基-3-甲基咪唑三氟甲基磺酸盐	[C ₃ SMIM][TFO]	$\text{F}_3\text{C}-\text{SO}_3^-$	1.00	48.36	6746

a) *N*-甲基吡咯烷酮磷酸氢盐的酸性很弱, 本实验未能测定出 H_0 值

表 3 阳离子结构对离子液体催化效果的影响

离子液体	离子液体简写	阳离子结构	H_0	三聚甲醛收率(%)	酸值变化(ppm)
<i>N</i> -甲基咪唑硫酸氢盐	[HMIM][HSO ₄]		— ^{a)}	24.63	904
1-丙基-3-甲基咪唑硫酸氢盐	[C ₃ MIM][HSO ₄]		1.93	45.25	1050
1-丁基-3-甲基咪唑硫酸氢盐	[C ₄ MIM][HSO ₄]		1.92	49.07	1203
1-辛基-3-甲基咪唑硫酸氢盐	[C ₈ MIM][HSO ₄]		1.89	52.81	1223
1-磺基丙基-3-甲基咪唑硫酸氢盐	[C ₃ SMIM][HSO ₄]		1.65	62.57	2148
2-吡咯烷酮硫酸氢盐	[HNHP][HSO ₄]		1.75	63.86	2068
<i>N</i> -甲基吡咯烷酮硫酸氢盐	[HNMP][HSO ₄]		1.70	62.80	2138
1-磺基丙基-2-吡咯烷酮硫酸氢盐	[C ₃ SNHP][HSO ₄]		1.61	61.50	2046

a) *N*-甲基咪唑硫酸氢盐的酸性太弱, 本实验中未能测定出 H_0 值

增长, 咪唑阳离子与阴离子间静电作用能力减弱^[22], 离子液体的 H_0 减小、酸性增强^[22], 所以咪唑类离子液体的催化效果随其阳离子烷基链的增长而增大。但由于咪唑类离子液体催化剂的酸性偏弱, 三聚甲醛的收率较小。磺化使咪唑类离子液体的 H_0 减小、酸性增强、催化效果显著改善。吡咯烷酮类离子液体的 H_0 较咪唑类离子液体小, 催化效果也显著优于非磺化的咪唑类离子液体。磺化使吡咯烷酮类离子液体的 H_0 减小、催化效果改善。阳离子对离子液体催化效果影响的顺序为 [HNHP]⁺>[HNMP]⁺≈[C₃SMIM]⁺>[C₃SNHP]⁺>[C₈MIM]⁺>[C₄MIM]⁺>[C₃MIM]⁺>[HMIM]⁺。

3.3 与文献催化剂效果的比较

由表 1~表 3 可知, 除了 [HMIM][HSO₄], 采用其余离子液体时三聚甲醛的收率(最低 44.36%)均明显优于文献催化剂(三聚甲醛最大收率 37.96%)。同时, 除了 [HNMP][TFO] (生成甲酸 8634 ppm)外, 采用其余离子液体时甲酸的浓度均显著低于文献催化剂(甲酸浓度最小 9117 ppm, 通常大于 11778 ppm)。特别是采用 [HNMP][MSA] 时, 三聚甲醛收率高达 67.58%,

而甲酸浓度仅为 2002 ppm。

3.4 反应温度对催化效果的影响

温度是影响由多聚甲醛合成三聚甲醛反应的一个重要因素。为了确定三聚甲醛合成的适宜温度, 研究了 110~150℃ 条件下, [HNMP][MSA] 催化合成三聚甲醛的催化效果, 结果见表 4。

由表 4 可以看出, 随着反应温度升高, 三聚甲醛的收率显著提高。这是由于升温使多聚甲醛易于分解和(甲醛+环丁酮)溶液中甲醛的浓度增大, 有利于式(9)向生成三聚甲醛的方向进行。但升温也使副产物甲酸的生成量有所增加。从三聚甲醛的收率和甲酸生成量两方面综合考虑, 确定 150℃ 为本实验的适宜温度。

表 4 反应温度对 [HNMP][MSA] 催化效果的影响

反应温度(℃)	三聚甲醛收率(%)	酸值变化(ppm)
110	47.84	1321
120	53.13	1495
130	59.71	1657
140	64.74	1878
150	67.58	2002

4 结论

建立了利用(多聚甲醛+环丁砜+离子液体催化剂)体系合成三聚甲醛的新方法, 其中离子液体包括咪唑类和吡咯烷酮类离子液体. 新方法的优点为: 使多聚甲醛在环丁砜中分解为甲醛, 甲醛进一步环化生成三聚甲醛, 两个反应过程在同一、较低温度下进行, 解决了文献中在较高温度下使多聚甲醛分解为甲醛、降温并在较低温度下使甲醛环化生成三聚甲醛的缺点; 离子液体(特别是吡咯烷酮类离子液体)的催化效果显著优于文献催化剂(如三氟甲基磺酸、磷酸和高

氯酸等), 与文献催化剂相比, 使用本文的离子液体催化剂时三聚甲醛的收率显著提高, 而副产物甲醛的浓度显著降低; 离子液体的催化效果明显随其 H_0 而异, H_0 适中(约为 1.83)的离子液体的催化效果良好, 吡咯烷酮离子液体的催化效果明显优于咪唑类离子液体, 功能化(磺化)的咪唑类离子液体的催化效果优于非功能化离子液体, 但功能化对吡咯烷酮类离子液体催化效果的影响较小, 综合而言, [HNMP][MSA] 和 [HNMP][*p*-TSA] 是利用多聚甲醛和环丁砜合成三聚甲醛的优良催化剂.

参考文献

- 1 Bassett DC. *Nature*, 1967, 215: 731–732
- 2 Curioni A, Andreoni W, Hutter J, Schiffer H, Parrinello M. *J Am Chem Soc*, 1994, 116: 11251–11255
- 3 彭效明. 合成三聚甲醛新型离子液体催化剂体系的研制及其相关物性研究. 博士学位论文. 北京: 中国石油大学, 2013. 8–10
- 4 Haubs M, Feord D, Kurz JK, Lingnau J. Process for producing a cyclic acetal in a heterogeneous reaction system. International Patent, 2013076290A1, 2013-05-30
- 5 Yin LY, Hu YF, Zhang XM, Qi JG, Ma WT. *RSC Adv*, 2015, 5: 37697–37702
- 6 Albert M, Hasse H, Maurer G. *AIChE J*, 1996, 42: 1741–1752
- 7 Hasse H, Hahnenstein I, Maurer G. *AIChE J*, 1990, 36: 1807–1814
- 8 Walker JF. *Formaldehyde, ACS Monograph, 3rd Ed.* New York: Reinhold, 1964
- 9 Maiwald M, Grützner T, Ströfer E, Hasse H. *Anal Bioanal Chem*, 2006, 385: 910–917
- 10 Grützner T, Hasse H, Lang N, Siegert M, Ströfer E. *Chem Eng Sci*, 2007, 62: 5613–5620
- 11 Haubs M, Goring M, Hoffmockel M, Lingnau J, Muck KF. Method for the production of trioxane. US Patent, 2006/0058537A1, 2006-03-16
- 12 Albert M, Garcia BC, Kreiter C, Maurer G. *AIChE J*, 1999, 45: 2024–2033
- 13 Mosamoto J, Hamanaka K, Yoshida K, Nagahara H, Kagawa K, Iwaisako T, Komaki H. *Angew Chem Int Ed*, 2000, 39: 2102–2104
- 14 陈杰, 王洪波, 程锐. 化工技术与开发, 2013, 42: 60–62
- 15 Haubs M, Kurz K, Lingnau J. Process for the production of trioxane. US Patent, 20140316147A1, 2014-10-23
- 16 薛星原. 云南化工, 2015, 42: 36–38
- 17 Li JG, Hu YF, Sun SF, Liu YS, Liu ZC. *J Chem Thermodyn*, 2010, 42: 904–908
- 18 Yang ZY, Hu YF, Wang ZX, Sun Y, Jiang CC, Chen YF. *J Chem Eng Data*, 2014, 59: 1094–1104
- 19 邓友全. 离子液体——性质、制备与应用. 北京: 中国石化出版社, 2006
- 20 史娜, 黄宝华, 汪艳飞, 黎子进, 张焜, 方岩雄. 化学试剂, 2009, 31: 423–426
- 21 Thomazeau C, Olivier-Bourigou, H, Magna L, Luts S, Gilbert, B. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 5264–5269
- 22 Elders N, van der Born D, Hendrick LJD, Timmer BJJ, Krause A, Janssen E, de Kanter FJJ, Ruijter E, Orru RVA. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 5856–5859
- 23 Brice LK, Lindsay LP. *J Am Chem Soc*, 1960, 82: 3538–3540

Synthesis of trioxane from polyformaldehyde in sulfolane catalyzed by ionic liquids

Weiting Ma, Yufeng Hu^{*}, Lihu Wei, Yue Gao

State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, Chemical Engineering College, China University of Petroleum, Beijing 102249, China

^{*}Corresponding author (email: huyf3581@sina.com)

Abstract: Production of trioxane from paraformaldehyde and an aprotic solvent (sulfolane) is expected to overcome many problems associated with the trioxane synthesis from aqueous formaldehyde or gas formaldehyde. However, the decomposition of paraformaldehyde and the synthesis of trioxane are carried out at different temperatures and the efficiency of the existing catalysts is still low. Therefore, the present efforts are made to investigate the catalytic performance of the typical ionic liquids, of which the anion is hydrogen sulfate, methyl sulfonate, benzene sulfonate, *p*-chlorobenzene sulfonate, *p*-toluenesulfonate or dihydrogen phosphate, and the cation is an imidazolium cation or a pyrrolidonium cation. We also investigate the influence of ionic structure on the Hammett acidity H_0 of the ionic liquids considered and the suitable range of the H_0 value within which a catalyst's efficiency is high. New ionic liquid catalysts are developed, by which the decomposition of paraformaldehyde and the synthesis of trioxane can be proceeded at the same temperature and both the yield of trioxane and the conversion of formaldehyde are considerably promoted. The present results may lay a foundation for establishing new technology of trioxane synthesis.

Keywords: trioxane, paraformaldehyde, sulfolane, ionic liquid catalyst

doi: 10.1360/N032016-00111