

N-甲基甲酰胺除水技术研究

吕晓威, 谭学军, 卢进力, 胜继伟, 申成龙, 赵开川, 栾泽超, 高爽, 陈利娜, 梁斌*
迈奇化学股份有限公司, 河南 濮阳

收稿日期: 2022年2月22日; 录用日期: 2022年3月21日; 发布日期: 2022年3月28日

摘要

本文通过精馏法和分子筛除水技术对N-甲基甲酰胺进行除水实验, 研究了精馏法和分子筛除水技术对N-甲基甲酰胺除水效果的影响。研究表明, 分子筛除水技术对N-甲基甲酰胺的除水效果明显优于精馏法。并且在采用3A329型分子筛, 质量比为2.3, 静置时间60 min时, 除水效果可以使得N-甲基甲酰胺的水分含量 ≤ 200 ppm, 同时提供了一次性除水和串联除水两种除水方式, 可适用于对N-甲基甲酰胺不同的水分含量要求的各个行业。采用分子筛除水技术不仅能够使得N-甲基甲酰胺满足医药、锂电等行业要求, 而且绿色无污染、成本低, 因此此项除水技术具有广阔的应用前景。

关键词

N-甲基甲酰胺, 除水, 分子筛

Research on N-Methylformamide Water Removal Technology

Xiaowei Lv, Xuejun Tan, Jinli Lu, Jiwei Sheng, Chenglong Shen, Kaichuan Zhao, Zechao Luan, Shuang Gao, Lina Chen, Bin Liang*

MYJ Chemical Co., Ltd., Puyang Henan

Received: Feb. 22nd, 2022; accepted: Mar. 21st, 2022; published: Mar. 28th, 2022

Abstract

In this paper, the water removal experiment of N-methylformamide was carried out by distillation and molecular sieve water removal technology, and the effect of rectification and molecular sieve water removal technology on the water removal effect of N-methylformamide was studied. The research results show that the water removal effect of molecular sieve water removal technology

*通讯作者。

on N-methylformamide is obviously better than that of rectification method. And, when 3A329 molecular sieve is used, the mass ratio is 2.3, and the standing time is 60 min, the water removal effect can make the moisture content of N-methylformamide ≤ 200 ppm, and at the same time, it provides two kinds of water removal: one-time water removal and series water removal. In this way, it can be applied to various industries with different moisture content requirements for N-methylformamide. In this paper, the use of molecular sieve water removal technology can not only make N-methylformamide meet the requirements of medicine, lithium battery and other industries, but also green, pollution-free and low cost, so this water removal technology has broad application prospects.

Keywords

N-Methylformamide, Water Removal, Molecular Sieve

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 前言

N-甲基甲酰胺是一种无色透明液体，能与水、乙醇相混溶，常被用作有机合成原料，因其对有机物具有优异的溶解性，也被用于有机合成中的溶剂[1]-[7]。如用于抗肿瘤药物劳拉替尼[8]、非金属抗爆添加剂[9]、变色建筑涂料[10]，以及聚酰亚胺膜[11]的合成等。在实际生产过程中，由于生产原料本身带水、催化剂带水以及副反应会生成水等因素，会导致 N-甲基甲酰胺中水分含量过高。从而未能达到在医药中间体、锂电等方面的应用要求。因此本文致力于 N-甲基甲酰胺的除水技术的研究。目前常用的除水方法主要有精馏法[12]；利用吸附剂除水[13]，常用的吸附剂有：分子筛、沸石、硅胶、酸性干燥剂、中性干燥剂和碱性干燥剂等；化学反应除水，即加入能与反应体系中的水分进行化学结合的物质[14]。本文采用精馏法和分子筛除水两种方法对 N-甲基甲酰胺进行除水工艺研究，并将分子筛除水同传统的除水方法进行对比，研究更加高效、除水效果更优异、成本更低的除水工艺。同时，对比不同型号分子筛，研究不同型号分子筛在对 N-甲基甲酰胺除水工艺效果的差异，并考察不同的反应条件对除水工艺的影响，寻找最佳的除水工艺条件，以期能够满足 N-甲基甲酰胺在医药、锂电等方面应用的工业要求。

2. 实验部分

2.1. 试剂与仪器

N-甲基甲酰胺(纯度：99.12%，水分含量：1.0%，迈奇化学股份有限公司)，分子筛(型号：13X、5A、4A、3A，上海久宙化工有限公司；不同型号分子筛规格见表 1)，电量法卡尔费休试剂(淄博正工仪器厂)，实验所用的水为本实验室自制二次水。

Table 1. Specifications of different types of molecular sieves

表 1. 不同型号分子筛的规格

分子筛型号	3A308	3A329	4A	5A	13X
微孔直径/nm	≤ 3	≤ 3	≤ 4	≤ 5	≤ 10
颗粒直径/mm	3~5	2~2.5	3~5	3~5	3~5

福立 9720Plus 气相色谱仪(浙江福立分析仪器有限公司), WS-3000 型微量水分测定仪(淄博正工仪器厂)。

2.2. 精馏法除水实验

称取 300 g N-甲基甲酰胺于 500 mL 烧瓶中, 在匀速搅拌下, 开启真空泵, 检查是否漏气, 真空度达到要求后, 开始加热, 至油浴温度为 100℃ 左右, 待有液滴出现, 控制精馏速度为 1~2 滴/秒, 直至不再有液滴出现为止, 更换接受瓶, 升温至 180℃~200℃, 全回流 0.5 h, 控制精馏速度为 1~2 滴/秒, 直至顶温出现波动为止, 采集的馏分即为除水后的 N-甲基甲酰胺产品。

2.3. 分子筛除水实验

分子筛除水实验如图 1 所示, 将 N-甲基甲酰胺(原料)加入装满分子筛(已经活化后)的 1 号(或 3 号)分液漏斗中, 加入的样品量将分子筛浸没(加满的目的是为防止样品吸收空气中的水分影响实验准确性), 在常温下静置一定的时间, 取少量样品进行含水量检测。随后进行串联实验, 将 1 号流出样品加入同样盛满分子筛(已经活化后)的 2 号分液漏斗中(3 号流出样品加入 4 号分液漏斗中), 静置相同的时间, 测定含水量, 得到 N-甲基甲酰胺产品。

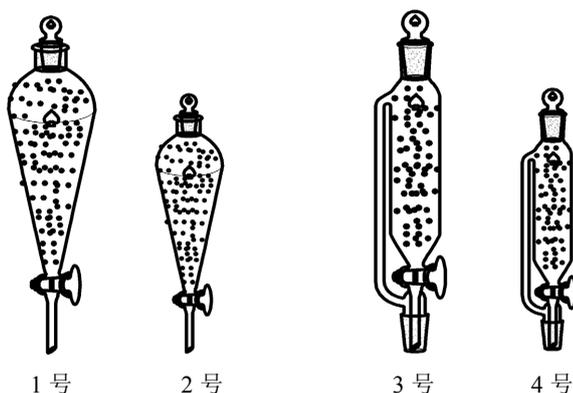


Figure 1. Molecular sieve water removal experimental device
图 1. 分子筛除水实验装置

2.4. 分析方法

气相色谱仪对产物的纯度进行分析, 测试条件: 毛细管色谱柱(30.0 m × 320 μm × 0.33 μm), 气化室温度 260℃; 柱温、起始温度 60℃, 保持 1 min, 以 5℃/min 升至 120℃, 保持 0 min, 再以 10℃/min 升至 160℃, 保持 16 min; 载气线速度: 1 mL/min, 高纯氮气, 分流比: 50; 进样量: 0.1 μL。

3. 结果与分析

3.1. 精馏法除水实验结果分析

图 2 是在精馏法除水实验中, 回流比对 N-甲基甲酰胺中水分含量的影响曲线。随着回流比增大, N-甲基甲酰胺中的水分含量先减少后增加, 在回流比为 1 时, N-甲基甲酰胺的水分含量达到最小值, 为 689 ppm。然而采用精馏法除水的最佳值仍然未能达到预期的目标, 在医药、锂电等方面应用的工业要求一般需要水分含量低于 200 ppm。因此受精馏法本身的局限性, 未能达到预期目标, 需要探讨更加高效的除水方法。

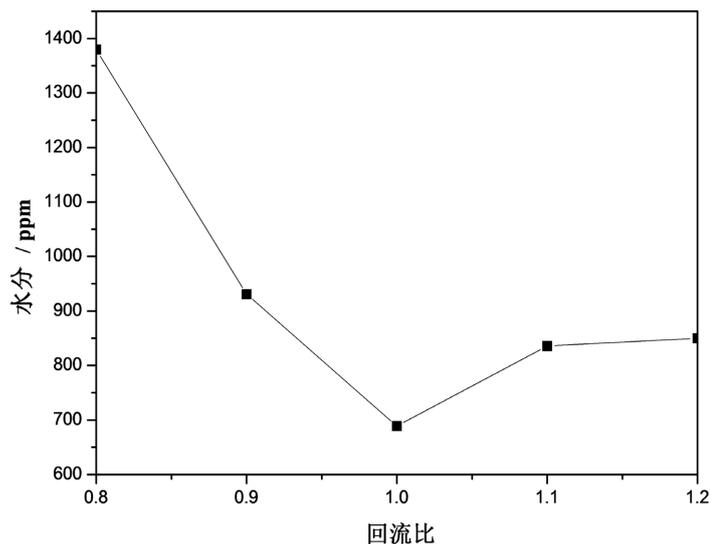


Figure 2. Influence curve of reflux ratio on moisture content in N-methylformamide
图 2. 回流比对 N-甲基甲酰胺中水分含量的影响曲线

3.2. 分子筛除水实验结果分析

为了探讨更加高效的除水方法，以期达到预期的目标，本文研究了采用分子筛除水的工艺技术。

3.2.1. 不同型号分子筛对 N-甲基甲酰胺除水效果的影响

图 3 为在分子筛除水实验中，不同型号分子筛对 N-甲基甲酰胺除水效果的影响曲线。由图可知，不同型号分子筛对除水的效果有极其明显的差别，其中 3A 型分子筛的除水效果明显较好。在 3A 型分子筛中，由于 3A329 具有更大的比表面积，使得其在除水效果上表现的更加优异。因此本文采用 3A329 型的分子筛对 N-甲基甲酰胺进行除水技术研究。

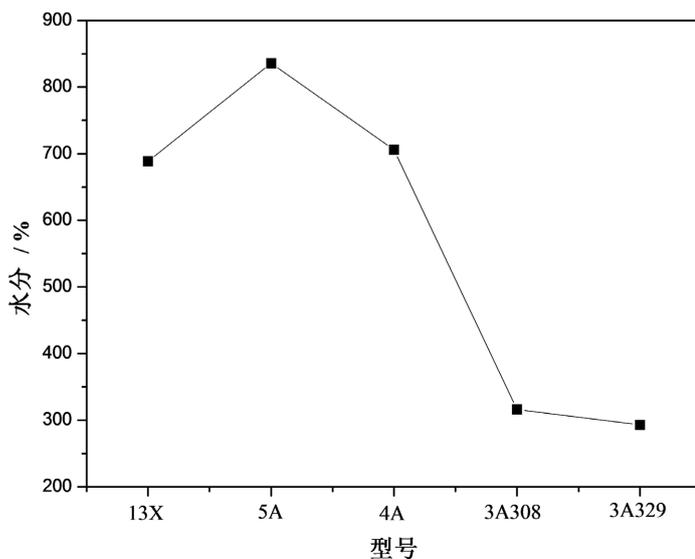


Figure 3. Influence curve of water removal effect of different types of molecular sieves in N-methylformamide
图 3. 不同型号分子筛在 N-甲基甲酰胺中除水效果影响曲线

3.2.2. 分子筛用量对 N-甲基甲酰胺除水效果的影响

为了考察分子筛用量对 N-甲基甲酰胺除水效果的影响,控制分子筛与 N-甲基甲酰胺的质量比变化,研究其对 N-甲基甲酰胺中水分含量的变化曲线。

图 4 为在分子筛除水实验中,不同质量比对 N-甲基甲酰胺除水效果的影响曲线。由图可知,随着分子筛的加入, N-甲基甲酰胺中的水分含量先减少后增加,当分子筛与 N-甲基甲酰胺的质量比为 2.3 时, N-甲基甲酰胺中的水分含量达到最低值。这可能是因为过量的分子筛导致, N-甲基甲酰胺不能完全浸没分子筛,使得分子筛吸收了空气中的水分,从而使得 N-甲基甲酰胺中的水分含量增加。因此当分子筛与 N-甲基甲酰胺的质量比为 2.3 时,对 N-甲基甲酰胺的除水效果达到最佳值。

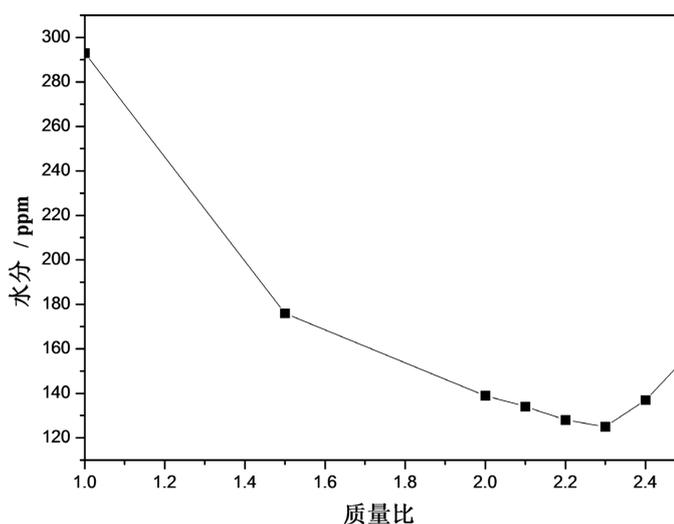


Figure 4. Influence curve of different mass ratios on the water removal effect of N-methylformamide

图 4. 不同质量比对 N-甲基甲酰胺除水效果影响曲线

3.2.3. 静置时间对 N-甲基甲酰胺除水效果的影响

图 5 为在分子筛除水实验中,不同静置时间对 N-甲基甲酰胺除水效果的影响曲线。随着静置时间的加长, N-甲基甲酰胺中的水分含量先减少后增加,当静置时间为 60 min 时, N-甲基甲酰胺中的水分含量达到最低值,为 268 ppm。这可能是随着浸没时间增长,分子筛吸附 N-甲基甲酰胺中的游离水,达到峰值之后,再延长反而导致分子筛对水分的吸附能力降低,因此静置时间为 60 min 时,达到分子筛吸附体系中游离水分的最佳时间。

3.2.4. 不同除水方式对 N-甲基甲酰胺除水效果的影响

在上述分子筛除水实验中,随着实验条件的优化, N-甲基甲酰胺中的水分含量一步步的接近预期的目标,然而还是有所欠缺,为了进一步优化该除水工艺,本文采用串联除水的方式,进一步除去 N-甲基甲酰胺中的水分。采用 3A329 型分子筛,一次性除水和串联除水的除水效果对比如表 2。

由表 2 可知,在分子筛除水实验中,采用 3A329 型分子筛,质量比为 2.3,静置时间为 60 min 时,一次性除水和串联除水均能达到预期目标,即使得 N-甲基甲酰胺中的水分含量 ≤ 200 ppm。然而从两种除水方式的对比中,串联除水的除水效果明显优于一次性除水,但是串联除水消耗的时间、成本更多。因此在 N-甲基甲酰胺的除水工艺中可以灵活选择除水方式,对于水分含量要求不太严格的产品,可以采用一次性除水的方式,更有利于节约成本,提高产能;对于水分含量要求严格的产品可以采用串联除水

的方式，以达到其工业要求。

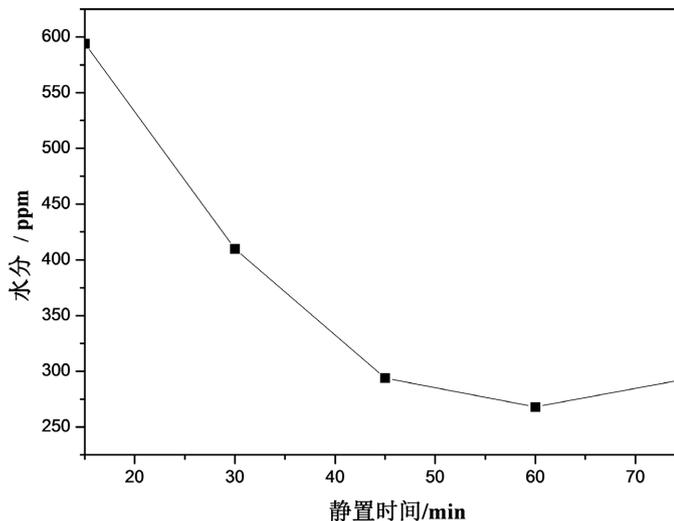


Figure 5. Influence curve of different standing time on water removal effect of N-methylformamide

图 5. 不同静置时间对 N-甲基甲酰胺除水效果影响曲线

Table 2. Comparison of the effects of one-time water removal and series connect water removal
表 2. 一次性除水和串联除水效果对比

实验次数	一次性除水			串联除水		
	质量比	静置时间/min	水分/ppm	质量比	静置时间/min	水分/ppm
1	2	60	139	2	60	101
2	2.1	60	134	2.1	60	82
3	2.2	60	128	2.2	60	84
4	2.3	60	125	2.3	60	69
5	2.4	60	137	2.4	60	75

4. 结论

本文分别采用精馏法和分子筛除水的方法，研究了 N-甲基甲酰胺的除水工艺。研究表明精馏法未能达到优异的除水效果。分子筛除水工艺中，采用 3A329 型分子筛，质量比为 2.3，静置时间 60 min 时，分子筛的除水效果达到最佳值，可以满足 N-甲基甲酰胺在医药、锂电等方面应用的工业要求，并且提供了两种除水方式，分别适用于对 N-甲基甲酰胺的不同的水分含量要求的产品。分子筛除水技术应用于 N-甲基甲酰胺的除水工艺中，可以完全满足 N-甲基甲酰胺在各个行业的应用，具有极其广阔的发展前景。

参考文献

- [1] 曾庆衿. 一种金属用的耐高温耐磨节能涂料[J]. 电镀与涂饰, 2002, 21(5): 63.
- [2] 李丽波, 王福日, 杨雪莹. 一种高电导率的锂电池聚合物电解质的制备方法[P]. 中国专利, 106910939B. 2019-01-18.
- [3] 籍文娟, 郝瑞卿, 裴微微, 等. 基于 3,3',5,5'-联苯四羧酸的镉金属有机框架材料及其制备方法和应用[P]. 中国专

- 利, 106967219B. 2020-05-22.
- [4] 陈彩凤, 钱继龙, 廖林晨, 等. 一种直接书写式的高柔性有机电极的制备方法[P]. 中国专利, 109130168B. 2020-11-20.
- [5] 廖红伟. 一种卡尔费休容量法用试剂及其制备方法和应用[P]. 中国专利, 109406713A. 2019-03-01.
- [6] 朱华杨, 陈挺, 张俊. 一种水溶性力致发光粉末、力致发光涂料及制备方法[P]. 中国专利, 112300620A. 2021-02-02.
- [7] 金闯, 周钰明, 刘天赐, 等. 一种无氟无硅低表面能材料及其制备方法[P]. 中国专利, 113563582A. 2021-10-29.
- [8] 杨勇, 王栋, 沈超, 等. 一种抗肿瘤药物劳拉替尼的制备方法[P]. 中国专利, 113278027A. 2021-08-20.
- [9] 郭银亮, 崔秋生, 胡君, 等. 一种非金属抗爆添加剂及其制备方法[P]. 中国专利, 112029546A. 2020-12-04.
- [10] 刘清白, 胡先海, 程从亮, 等. 化工车间用变色建筑涂料及其制备、应用[P]. 中国专利, 111073408A. 2020-04-28.
- [11] 中山知则, 井上翔平, 中山刚成, 等. 生产聚酰亚胺膜的方法[P]. 中国专利, 106574050A. 2019-09-03.
- [12] 梁斌, 肖强, 闫广学, 等. 一种 N-甲基甲酰胺脱水装置[P]. 中国专利, 214634744U. 2021-11-09.
- [13] 胡顺卫. 分子筛膜在回收四氢呋喃除水再利用中的应用[J]. 皮革制作与环保科技, 2021, 2(16): 98-100.
- [14] 朱兵峰, 陈迎会, 张贵民, 等. 水分去除的方法及其在药物合成中的应用[J]. 中国医药工业杂志, 2020, 51(4): 450-460.