DOI: 10.19906/j.cnki.JFCT.2021007

草酸二乙酯新合成过程的热力学分析和实验验证

万思玉[1,2,3]，石 磊[1,2,*]

（1. 沈阳化工大学 资源化工与材料教育部重点实验室，辽宁 沈阳 110142；
2. 沈阳化工大学 能源与化工产业技术研究院，辽宁 沈阳 110142；
3. 沈阳化工大学 理学院，辽宁 沈阳 110142）

摘 要：报道新颖的草酸二甲酯（DMO）与乙醇（EtOH）通过酯交换路径一步合成高品质草酸二乙酯（DEO）。采用基团贡献法及 Watson 公式估算过程中各物质的热力学参数，并通过经典热力学公式计算在常压和温度 323−368 K 时合成 DEO 各步反应的焓变、熵变、吉布斯自由能及平衡常数。通过实验测定不同温度和原料比例下 DMO 转化率、产物组成和反应平衡常数并与理论估算值比较。发现实测 DMO 转化率与估算值误差在 1% 内，实测平衡常数与估算值基本一致。经过严格的实验验证，证明经热力学方法估算的热力学参数比较可靠。模拟真实催化精馏条件，以塔釜 DEO 纯度达 99.9% 为目标计算 353 K 时塔釜的初始原料和最终产物组成，当塔釜 EtOH 含量高于 2.59%，初始 $n_{(EtOH)}/n_{(DMO)}$ 大于 2.10 时可使 DEO 纯度达到指标，并显著降低整体工艺能耗，是一个高效绿色的 DEO 生产工艺。

关键词：草酸二甲酯；草酸二乙酯；酯交换；热力学；基团贡献法；催化精馏
中图分类号：O642.1 **文献标识码：**A

Thermodynamic analysis and experimental verification of a new route for direct diethyl oxalate synthesis

WAN Si-yu[1,2,3], SHI Lei[1,2,*]

（1. *Key Laboratory on Resources Chemicals and Materials of Ministry of Education*, *Shenyang University of Chemical Technology*, *Shenyang* 110142, *China*;
2. *Institute of Industrial Chemistry and Energy Technology*, *Shenyang University of Chemical Technology*, *Shenyang* 110142, *China*;
3. *College of Science*, *Shenyang University of Chemical Technology*, *Shenyang* 110142, *China*）

Abstract: The synthesis of high quality diethyl oxalate (DEO) via transesterification of dimethyl oxalate (DMO) and ethanol (EtOH) was reported. The thermodynamic data of each substance involved in the reaction were estimated by Benson and Joback's group contribution method and Watson formula, and the enthalpy change, entropy change, Gibbs free energy and equilibrium constant of each step of DEO synthesis were calculated by classical thermodynamic formula under atmospheric pressure and in the temperature range of 323−368 K. The DMO conversion, product composition and reaction equilibrium constant at different temperatures and raw material ratios were measured by experiments and compared with the theoretical data. It is found that the error between the measured DMO conversion and the estimated value is less than 1%, and the measured equilibrium constant is basically consistent with the estimated value. After strict experimental verification, it is proved that the thermodynamic data estimated by thermodynamic analysis are reliable. The actual catalytic distillation conditions were simulated, and the composition of the initial raw materials and the final products at 353 K was calculated with the hypothesis of 99.9% DEO purity at the bottom. When the content of EtOH in the bottom was higher than 2.59% and the molar ratio of initial EtOH to DMO was higher than 2.10, the purity of DEO could reach the target, and the overall process energy consumption was significantly reduced. It would be an efficient and green route for DEO synthesis.

Key words: dimethyl oxalate; diethyl oxalate; transesterification; thermodynamics; group contribution method; catalytic distillation

Received: 2020-08-26; Revised: 2020-10-16

* Corresponding author. E-mail: shilei@syuct.edu.cn.

The project was supported by the Key Task and Local Project in Science & Technology of SYUCT, China (LDB2019005), High-Level Innovation Team Overseas Training Project of Liaoning, China (2018LNGXGJWPY-ZD002), National Natural Science Foundation of China (21303106) and Innovative Talents in University of Liaoning Province (LR2016015).

辽宁省教育厅重点攻关和服务地方项目 (LDB2019005), 高水平创新团队国（境）外培养重点项目 (2018LNGXGJWPY-ZD002), 国家自然科学基金 (21303106) 和辽宁省高等学校创新人才 (LR2016015) 项目资助

草酸二乙酯又名乙二酸二乙酯(DEO),常温下为无色油状液体,有芳香气味,属于中等毒性的有毒物质,能与乙醇、乙醚、乙酸乙酯等常见有机溶剂混溶,微溶于水,可燃。草酸二乙酯是重要的有机化工原料和乙基化试剂[1],能与脂肪酸酯、酰胺[2]或苯胺[3]类化合物以及许多杂环化合物[4, 5]进行缩合反应。在医药方面,它是制造苯巴比妥、羧苯酯青霉素和噻苯咪唑等药物的中间体;在有机合成方面,它可用于制造塑料促进剂、纺织助剂及染料敏化电池添加剂[6]等;在其他方面,它可与腐蚀的碳酸盐基质[7]作用,形成独特的草酸盐表层,防止基质进一步腐蚀,直接代替草酸用于木屑造纸行业[8]或从植物纤维中提取半纤维糖[9];亦可以取代剧毒的氯乙酸合成丙二酸乙二酯或通过水解和脱羰基化[10, 11]反应制备具有重要化工应用的草酸和碳酸二乙酯。

已商业化的草酸二乙酯合成方法有:乙醇液相氧化羰基化法[12]、间接气相氧化羰基化法[12−16]和草酸-乙醇酯化法[17]。液相氧化羰基化法以 $PdCl_2$-$CuCl_2$ 基为催化剂,其在反应过程中易中毒失活,在分离过程中会因催化剂流失而活性下降[18]且不易分离。间接气相氧化羰基化法采用贵金属催化剂,其价格较高导致成本增加,该技术在连续运转过程中产生硝酸,存在设备腐蚀问题,同时副产的工业废水与原料乙醇形成共沸物,难以分离,导致产品收率低和能耗高,是一个非环境友好的过程。草酸与乙醇酯化法以苯为带水剂,草酸自催化 20−24 h 至塔顶没有水带出后塔釜得到粗草酸二乙酯,草酸腐蚀性较强,需要特种设备,苯作为带水剂有强致癌性,得到的粗草酸二乙酯中有剩余的原料和草酸甲乙酯,需多次重复水洗、碱洗及干燥后才可精馏提纯,但会导致 DEO 收率低。

结合中国“富煤、少油、缺气”资源结构,煤经草酸二甲酯(DMO)制乙二醇典型的煤化工技术近些年在中国得到长足地发展。据国家统计局统计截止到 2019 年 10 月,中国乙二醇总产能约 1080.5 万吨,其中煤制乙二醇产能为 451 万吨,占比 41.8%。但中国存在同质化竞争严重导致的产能相对过剩,且国际油处于低价位(低于 30 美元/桶)造成乙二醇价格持续低迷,目前已跌至 3500 元/吨。据金联创数据统计,2019 年煤制乙二醇整体开工率较 2018 年明显下降,平均开工率在 65% 左右,特别是 9 月份只有约 50% 的开工率。更为严重的是,仅到 2020 年底,中国将会新增 500 万吨乙二醇产能。随着石油价格不断的下跌,煤制乙二醇技术较石油法已不再具备成本优势。因此,急需拓宽乙二醇的下游产业链,发展一头多尾的煤制乙二醇产业链,谋求草酸二甲酯和乙二醇下游大宗或高附加值产品开发亟不可待。

据作者所知,鲜有文献报道草酸二甲酯和乙醇通过酯交换法制备草酸二乙酯[19],该反应过程中生成甲醇,其不与反应原料或产物共沸,因沸点低而不断从反应体系中分离,从而推进反应向正方向进行,无平衡限制,能耗低。反应过程中无水的存在,即不会出现草酸二乙酯水解生成草酸而造成设备腐蚀或收率低的问题,理论产品收率达 99% 以上;该工艺过程非常简单,几乎无副产物生成,草酸二乙酯纯度高。本工作实现了草酸二甲酯和乙醇通过酯交换法合成草酸二乙酯新的反应路线,而清晰的热力学分析是该酯交换反应进行的可能性和进行程度的重要判据,并且为操作条件的确定、装置和催化剂的设计提供理论依据和指导。本研究首先对反应体系中的各步反应进行了详细的热力学计算和分析,再通过相应的实验来验证理论计算的可靠性,最后模拟了真实的催化精馏过程,探究得到高品质目标产物时反应原料的最佳物质的量比及塔釜产物组成,以期对实验研究和可能的工业化生产提供一定的理论依据。

1 热力学计算

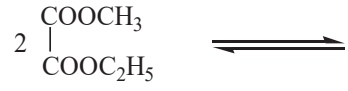
1.1 反应原理

草酸二甲酯(DMO)与乙醇(EtOH)酯交换合成草酸二乙酯(DEO)的反应体系包括如下反应:

$$\begin{array}{l}\mathrm{COOCH_3}\\ |\\ \mathrm{COOCH_3}\end{array} + 2\mathrm{CH_3CH_2OH} \rightleftharpoons \begin{array}{l}\mathrm{COOC_2H_5}\\ |\\ \mathrm{COOC_2H_5}\end{array} + 2\mathrm{CH_3OH} \quad (1)$$

$$\begin{array}{l}\mathrm{COOCH_3}\\ |\\ \mathrm{COOCH_3}\end{array} + \mathrm{CH_3CH_2OH} \rightleftharpoons \begin{array}{l}\mathrm{COOCH_3}\\ |\\ \mathrm{COOC_2H_5}\end{array} + \mathrm{CH_3OH} \quad (2)$$

$$\begin{array}{l}\mathrm{COOCH_3}\\ |\\ \mathrm{COOC_2H_5}\end{array} + \mathrm{CH_3CH_2OH} \rightleftharpoons \begin{array}{l}\mathrm{COOC_2H_5}\\ |\\ \mathrm{COOC_2H_5}\end{array} + \mathrm{CH_3OH} \quad (3)$$



(4)

其中, 式(1)为总包反应, 式(2)为 DMO 与 EtOH 酯交换反应的第一步, 生成中间产物草酸甲乙酯(MEO)以及副产物甲醇(MeOH)。MEO 可能按照式(3)与 EtOH 进一步反应生成 DEO, 也可能按照式(4)发生歧化反应生成目标产物, 反应(3)与反应(4)存在一定的竞争。本研究将对以上路线进行热力学计算和分析并进行精准的实验验证。

1.2　各物质的标准摩尔生成焓的估算

Benson 法是一种估算物质热力学性质的基团贡献法。它以原子或原子团为中心, 并考虑了邻近基团的不同来划分基团。该方法虽复杂但最被推崇, 被认为是计算精度高, 应用最广的估算方法。采用 Benson 基团贡献法估算各物质在 298 K 时的标准摩尔生成焓 ($\Delta_f H^{\Theta}_{298}$), 计算式为:

$$\Delta_f H^{\Theta}_{298} = \sum_i n_i \Delta H_i \qquad (5)$$

式中, i 表示 i 型基团, n_i 表示第 i 种基团的数目, ΔH_i 表示基团值。

DMO 与 EtOH 酯交换反应中物质的 Benson 基团贡献值[20] 见表 1。由 Benson 基团贡献法估算得到的 DMO、MEO、DEO、MeOH 和 EtOH 的标准摩尔生成焓分别为−690.5、−724.41、−758.32、−200.75 和−234.66 kJ/mol。文献[21] 中亦采用 Benson 基团贡献法估算 DMO 和 DEO 的$\Delta_f H^{\Theta}_{298}$值分别为−708.9 和−742 kJ/mol, 与本文 Benson 基团贡献法估算值的偏差分别为正 2.59% 和负 2.19%, 文献[22] 中 MeOH 的$\Delta_f H^{\Theta}_{298}$值为−200.66 kJ/mol, 与估算值相差不大, 说明用 Benson 基团贡献法估算物质的生成焓是可靠的。以下计算中各物质的$\Delta_f H^{\Theta}_{298}$均采用 Benson 估算值。

表 1　估算标准摩尔生成焓的 Benson 基团贡献值

Table 1　Group contribution value based on Benson method for standard molar formation enthalpy

Group	n_i(DMO)	n_i(MEO)	n_i(DEO)	$\Delta_f H^{\Theta}_{298}$ / (kJ·mol^{-1})
C−(O)(H)$_3$	2	1	0	−42.19
O−(C)(CO)	2	2	2	−180.41
CO−(O)(CO)	2	2	2	−122.65
C−(C)(H)$_3$	0	1	2	−42.19
C−(O)(C)(H)$_2$	0	1	2	−33.91

1.3　反应体系中各种物质气相理想比热容的估算

为了计算各物质在不同反应温度下的生成焓, 首先需要估算各种物质不同温度条件下气相比热容(C^{Θ}_p)。Joback 法相对简单、处理物质种类较多且精度较好[23, 24], 对 352 个化合物进行计算, 平均误差为 1.41%。因此, 采用 Joback 法估算各物质的气相比热容。Joback 法各基团对比热容的贡献值[25] 见表 2, 计算公式如下:

$$C^{\Theta}_p = \left(\sum n_i \Delta a_i - 37.93\right) + \left(\sum n_i \Delta b_i + 21.0\right)\left(\frac{T}{100}\right) + \left(\sum n_i \Delta c_i - 3.91\right)\left(\frac{T}{100}\right)^2 + \left(\sum n_i \Delta d_i + 0.206\right)\left(\frac{T}{100}\right)^3 \qquad (6)$$

表 2　Joback 估算理想气相比热容的基团贡献值

Table 2　Group contribution value of the specific heat capacity in gas phase derived from Joback method

Group	Group contribution value / (J·mol^{-1}·K^{-1})			
	Δa_i	$\Delta b_i \times 10^2$	$\Delta c_i \times 10^4$	$\Delta d_i \times 10^6$
−CH$_3$	19.5	−0.808	1.53	−0.0967
−CH$_2$−	−0.909	9.50	−0.544	0.0119
−OH(alcohol)	25.7	−6.91	1.77	−0.0988
−COO−	24.5	4.02	0.402	−0.0452

根据式(6)可以得到各物质的气相比热容与温度之间的函数表达式为:

$$C^{\Theta}_{p(DMO)} = 50.07 + 0.274T - 4.600\times10^{-6}T^2 - 7.78\times10^{-8}T^3 \qquad (7)$$

$$C^{\Theta}_{p(MEO)} = 49.16 + 0.369T - 0.590\times10^{-4}T^2 - 6.59\times10^{-8}T^3 \qquad (8)$$

$$C^{\Theta}_{p(DEO)} = 48.25 + 0.464T - 1.134\times10^{-4}T^2 - 5.40\times10^{-8}T^3 \qquad (9)$$

$$C^{\Theta}_{p(MeOH)} = 7.27 + 0.133T - 0.610\times10^{-4}T^2 + 1.05\times10^{-8}T^3 \qquad (10)$$

$$C^{\Theta}_{p(EtOH)} = 6.36 + 0.228T - 1.154\times10^{-4}T^2 + 2.24\times10^{-8}T^3 \qquad (11)$$

1.4　不同温度下各物质蒸发焓的计算

预定 DMO 与 EtOH 酯交换反应在全液相条件下进行, 计算各物质的液相生成焓首先需要计算各物质在相应温度下的蒸发焓。本文采用 Joback and Reid 基团贡献法估算 DMO、MEO 和 DEO 在沸点下的蒸发焓($\Delta_v H_b$), MeOH 和 EtOH 的 $\Delta_v H_b$ 取文献值[26], 各基团贡献值[27] 见表 3, 计算公式如下:

$$\Delta_{\mathrm{v}}H_{\mathrm{b}} = 15.30 + \sum n_i\Delta_i \quad (12)$$

式(12)中, n_i、Δ_i 分别为基团数目和基团贡献值。

表 3 Joback and Reid 法估算 $\Delta_{\mathrm{v}}H_{\mathrm{b}}$ 的基团贡献值

Table 3 Group contribution value of $\Delta_{\mathrm{v}}H_{\mathrm{b}}$ calculatied by Joback and Reid method

Group	n_i(DMO)	n_i(MEO)	n_i(DEO)	Δ_i
$-CH_3$	2	2	2	2.373
$-CH_2-$	0	1	2	2.226
$-COO-$	2	2	2	9.633

DMO、MEO、DEO、MeOH 以及 EtOH 在各自沸点下蒸发焓的估算值分别为 39.31、41.54、43.76、35.26 和 38.37 kJ/mol。文献[28]中 DEO 的 $\Delta_{\mathrm{v}}H_{\mathrm{b}}$ 值为 42 kJ/mol, 文献值与估算值相差不大, 说明按照此方法估算各物质沸点下的蒸发热是可靠的。

根据以上估算结果, 采用 Watson[29] 公式计算各物质在不同温度下的蒸发焓($\Delta_{\mathrm{v}}H_T$), 计算结果见表 4, 计算公式如下:

$$\Delta_{\mathrm{v}}H_T = \Delta_{\mathrm{v}}H_{\mathrm{b}}\left(\frac{1-T_{\mathrm{r}}}{1-T_{\mathrm{br}}}\right)^n \quad (13)$$

式中, T_{r} 表示某温度下的温度对比值, T_{br} 表示正常沸点下的温度对比值, $T_{\mathrm{r}} = T/T_{\mathrm{c}}$, $T_{\mathrm{br}} = T_{\mathrm{b}}/T_{\mathrm{c}}$。Fishtine[30] 提出 n 与 T_{br} 有关, 当 $T_{\mathrm{br}} < 0.57$ 时, $n = 0.30$; $0.57 < T_{\mathrm{br}} < 0.71$ 时, $n = 0.740T_{\mathrm{br}} - 0.116$; $T_{\mathrm{br}} > 0.71$ 时, $n = 0.41$。

表 4 计算的各物质在不同温度下的蒸发焓

Table 4 Vaporization enthalpy values at different temperatures

T/K	$\Delta_{\mathrm{v}}H_T$ / (kJ·mol^{-1})				
	DMO	MEO	DEO	MeOH	EtOH
323	47.60	49.89	56.27	36.38	40.55
338	46.44	48.66	54.80	35.26	39.26
353	45.64	47.81	53.78	34.08	37.91
368	44.41	46.92	52.21	32.82	36.47

1.5 不同温度下各物质气态和液态标准摩尔生成焓和标准摩尔熵的计算

鉴于真实的精馏工艺条件, 选择在 323、338、353 及 368 K 下计算各物质的热力学性质。首先采用复化辛普森求积公式数值积分法计算 $\int_{298}^{T}C_{\mathrm{p,g}}\mathrm{d}T$ 和 $\int_{298}^{T}C_{\mathrm{p,g}}\mathrm{d}\ln T$, 再用式(14)和式(15)分别计算各物质在所选温度下的气态标准生成焓($\Delta_f H^{\Theta}_{\mathrm{g},T}$)和标准熵($S^{\Theta}_{\mathrm{g},T}$)。根据 1.4 中计算得到的蒸发焓($\Delta_{\mathrm{v}}H_T$), 用式(16)和式(17)计算各物质的液态标准生成焓($\Delta_f H^{\Theta}_{\mathrm{l},T}$)和标准熵($S^{\Theta}_{\mathrm{l},T}$), 计算结果见表 5。

$$\Delta_f H^{\Theta}_{\mathrm{g},T} = \Delta_f H^{\Theta}_{\mathrm{g},298} + \int_{298}^{T}C_{\mathrm{p,g}}dT \quad (14)$$

$$S^{\Theta}_{\mathrm{g},T} = S^{\Theta}_{\mathrm{g},298} + \int_{298}^{T}C_{\mathrm{p,g}}d\ln T \quad (15)$$

$$\Delta_f H^{\Theta}_{\mathrm{l},T} = \Delta_f H^{\Theta}_{\mathrm{g},T} - \Delta_v H_T \quad (16)$$

$$S^{\Theta}_{\mathrm{l},T} = S^{\Theta}_{\mathrm{g},T} - (\Delta_{\mathrm{v}}H_T/T) \quad (17)$$

表 5 计算的各物质在不同温度下的气或液态标准摩尔生成焓和标准熵

Table 5 Calculated standard molar enthalpy of formation and entropy for either gas or liquid phase at different temperatures

	T/K	DMO	MEO	DEO	MeOH	EtOH
$\Delta_f H^{\Theta}_{\mathrm{g},T}$/ (kJ·mol^{-1})	323	−687.19	−720.51	−753.83	−199.68	−232.99
	338	−685.13	−718.07	−751.02	−199.00	−231.94
	353	−683.02	−715.57	−748.13	−198.31	−230.86
	368	−680.85	−713.00	−745.15	−197.59	−229.74
$\Delta_f H^{\Theta}_{\mathrm{l},T}$/ (kJ·mol^{-1})	323	−734.79	−770.40	−810.10	−236.06	−273.54
	338	−731.57	−766.73	−805.82	−234.26	−271.20
	353	−728.66	−763.38	−801.91	−232.39	−268.77
	368	−725.26	−759.92	−797.36	−230.41	−266.21
$S^{\Theta}_{\mathrm{g},T}$ / (J·mol^{-1}·K^{-1})	323	351.47	400.16	437.33	243.30	286.23
	338	357.70	407.53	445.83	245.34	289.40
	353	363.83	414.77	454.20	247.36	292.54
	368	369.84	421.90	462.45	249.34	295.65
$S^{\Theta}_{\mathrm{l},T}$ / (J·mol^{-1}·K^{-1})	323	204.10	245.70	263.12	130.67	160.69
	338	220.30	263.57	283.70	141.02	173.25
	353	234.54	279.33	301.85	150.82	185.15
	368	249.16	294.40	320.58	160.16	196.54

2 结果与讨论

2.1 各反应在不同温度下的 $\Delta_{\mathrm{r}}H^{\Theta}$、$\Delta_{\mathrm{r}}S^{\Theta}$、$\Delta_{\mathrm{r}}G^{\Theta}$ 和 K^{Θ}

严格控制前述反应(1)−(4)在液相中进行, 所有反应的焓变($\Delta_{\mathrm{r}}H^{\Theta}$)和熵变($\Delta_{\mathrm{r}}S^{\Theta}$)可通过式(18),(19)来计算, 即反应的焓变(熵变)等于产物和反应物的标准生成焓(熵)之差。由吉布斯自由能定义式(20)计算各反应的吉布斯自由能($\Delta_{\mathrm{r}}G^{\Theta}$), 以此来判断各反应是否可以自发进行。再根据平衡常数(K^{Θ})与 $\Delta_{\mathrm{r}}G^{\Theta}$ 的关系式(21)计算各反应在所选温度范围内的平衡常数, 计算结果见表 6 和 7。

$$\Delta_{\mathrm{r}}H^{\Theta} = \sum(n_i\Delta_f H^{\Theta}_{\mathrm{l},T})_{\mathrm{product}} - \sum(n_i\Delta_f H^{\Theta}_{\mathrm{l},T})_{\mathrm{reagent}} \quad (18)$$

$$\Delta_{\mathrm{r}}S^{\Theta} = \sum(n_i\Delta_{\mathrm{r}}S^{\Theta}_{\mathrm{l},T})_{\mathrm{product}} - \sum(n_i\Delta_{\mathrm{r}}S^{\Theta}_{\mathrm{l},T})_{\mathrm{reagent}} \quad (19)$$

$$\Delta_{\mathrm{r}}G^{\Theta} = \Delta_{\mathrm{r}}H^{\Theta} - T\Delta_{\mathrm{r}}S^{\Theta} \quad (20)$$

$$K^{\Theta} = \exp(-\Delta_{\mathrm{r}}G^{\Theta}/RT) \quad (21)$$

表 6　酯交换反应(1)−(4)在不同温度下的 $\Delta_r H^\Theta$(kJ/mol)和 $\Delta_r S^\Theta$J/(mol·K)

Table 6　Calculated enthalpy $\Delta_r H^\Theta$ (kJ/mol) and entropy $\Delta_r S^\Theta$J/(mol·K) values of transesterifications (1) − (4) at different temperatures

T/K	Reaction(1)		Reaction(2)		Reaction(3)		Reaction(4)	
	$\Delta_r H^\Theta$	$\Delta_r S^\Theta$	$\Delta_r H^\Theta$	$\Delta_r S^\Theta$	$\Delta_r H^\Theta$	$\Delta_r S^\Theta$	$\Delta_r H^\Theta$	$\Delta_r S^\Theta$
323	−0.35	−1.02	1.87	11.58	−2.22	−12.60	−4.09	−24.18
338	−0.37	−1.06	1.78	11.04	−2.15	−12.10	−3.93	−23.14
353	−0.49	−1.35	1.66	10.46	−2.15	−11.81	−3.81	−22.27
368	−0.50	−1.34	1.14	8.86	−1.64	−10.20	−2.78	−19.06

表 7　酯交换反应(1)−(4)在不同温度下的 $\Delta_r G^\Theta$(kJ/mol)和 K^Θ

Table 7　Calculated Gibbs free energy $\Delta_r G^\Theta$ (kJ/mol) and equilibrium constant K^Θ of reactions (1) − (4) at different temperatures

T/K	Reaction(1)		Reaction(2)		Reaction(3)		Reaction(4)	
	$\Delta_r G^\Theta$	K^Θ	$\Delta_r G^\Theta$	K^Θ	$\Delta_r G^\Theta$	K^Θ	$\Delta_r G^\Theta$	K^Θ
323	-2.054×10^{-2}	1.007	−1.870	2.006	1.849	0.502	3.720	0.250
338	-1.172×10^{-2}	1.004	−1.952	2.003	1.939	0.502	3.891	0.250
353	-1.345×10^{-2}	1.004	−2.032	1.998	2.018	0.503	4.051	0.251
368	-6.880×10^{-3}	1.002	−2.120	2.000	2.114	0.501	4.234	0.251

由表 6 可知, 反应(2)的焓变为正值, 其余反应的焓变均为负值, 说明反应(2)为吸热反应, 升高温度有利于该反应向正方向进行, 易于生成 MEO; 其余反应均为放热反应, 但绝对值较小, 说明反应的热效应不明显。从热力学数据分析, 反应温度对平衡时 DMO 转化和 DEO 生成影响不大, 反应可在低温下进行。

由表 7 可知, 反应(1)−(2)的吉布斯自由能均为负值, 说明在 323−368 K, 反应(1)−(2)可以自发进行, DMO 和 EtOH 以及 MEO 与 EtOH 发生的酯交换反应在热力学上是可行的, 而反应(3)和反应(4)的吉布斯自由能均为正值, 说明其反应是非自发进行的。从表中数据可知, 所有反应的平衡常数随温度的升高基本不变, 是由于反应的热效应小, 反应温度对反应平衡影响不大, 从而使平衡常数变化不明显, 几乎保持稳定且数值较小, 反应(2)和反应(3)是串联反应, 产物中均含有 MeOH, 必须不断地从反应物料中移除副产物 MeOH, 使平衡向生成产物方向移动, 打破热力学平衡限制, 以此提高 DEO 的产率。反应(4)的平衡常数稳定在 0.25 附近, 与反应(3)相比, 其平衡常数更小, 说明 MEO 与 EtOH 进一步发生酯交换反应较 MEO 的歧化反应更容易进行。

3　实验验证

3.1　实验仪器与分析方法

采用日本岛津公司生产的 GC-2010 pro 气相色谱仪对产物进行定量分析。以氮气为载气。分析条件: HP-FFAP 色谱柱, 色谱柱规格为 30 m × 0.530 mm × 1.00 μm, 进样口温度 250 ℃, 采用 FID 检测器, 检测器温度 250 ℃, 初始柱温 40 ℃, 保持 3 min, 先以 10 ℃/min 的速率升温至 100 ℃, 再以 20 ℃/min 的速率升温至 220 ℃。

3.2　实验步骤与计算方法

在常压下, 向连有回流冷凝管、温度计及橡胶塞的 250 mL 三口烧瓶中加入一定量的 DMO、EtOH 和钙铝水滑石, 放入磁力搅拌转子进行搅拌, 控制反应温度分别稳定在 323、338 和 353 K。在反应开始 30、60、120、180、300、360、480 min 后取样分析。原料 DMO 的转化率(x_{DMO})、DEO 的选择性(s_{DEO})和收率(w_{DEO})见式(22)−(24), 同理可得 MEO 的选择性(s_{MEO})和收率(w_{MEO})。

$$x_{DMO}=\frac{n_{(MEO)}+n_{(DEO)}}{n_{(MEO)}+n_{(DEO)}+n_{(DMO)}}\times100\% \quad (22)$$

$$s_{DEO}=\frac{n_{(DEO)}}{n_{(MEO)}+n_{(DEO)}}\times100\% \quad (23)$$

$$w_{DEO}=x_{DMO}\times s_{DEO} \quad (24)$$

3.3　实测的反应平衡常数及组成与热力学推算值比较

真实反应过程中平衡常数测定方法: 把体系内长时间反应后的组分进行色谱分析, 假设两个相邻时间段的产物组成近似则认为达到反应平衡, 然后根据反应平衡常数的定义进行计算。从

避免副产物的生成以及节能减排的角度考虑，我们在常压条件下，将反应原料 DMO 和 EtOH 按物质的量比 1/4 投料，分别完成了 323、338 以及 353 K 温度下长时间的草酸酯交换反应实验。取不同反应时间段产物进行色谱分析，计算其转化率、产物选择性和收率及反应的平衡常数，并与实验相同条件下的理论计算值比较，计算结果分别见表 8 和 9。

表 8 实验测定的 $n_{(DMO)}/n_{(EtOH)}$ = 1/4 时各温度下的平衡常数及组成

Table 8 Measured equilibrium constant and composition (initial ratio of $n_{(DMO)}/n_{(EtOH)}$=1/4)

T/K	t/min	x_{DMO} /%	s_{MEO} /%	s_{DEO} /%	w_{MEO} /%	w_{DEO} /%	K^{Θ}
323	120	56.79	75.35	24.65	42.79	14.00	
	180	77.38	63.43	36.57	49.08	28.30	
	300	82.69	51.63	48.37	42.69	40.00	
	360	86.35	49.49	50.51	42.73	43.62	
	480	87.89	47.82	52.18	42.03	45.86	0.96
338	30	55.03	79.93	20.07	43.98	11.04	
	60	77.67	60.63	39.37	47.09	30.58	
	120	84.51	51.39	48.61	43.42	41.08	
	180	86.52	48.92	50.08	42.33	43.33	
	360	88.15	46.62	52.38	41.10	46.17	1.00
353	30	60.02	77.10	22.90	46.27	13.74	
	60	80.61	59.80	40.20	48.20	32.04	
	120	85.46	50.56	49.44	43.21	42.25	
	180	87.48	49.35	50.65	43.17	44.31	
	360	88.16	47.65	52.35	42.01	46.15	1.00

表 9 计算的 $n_{(DMO)}/n_{(EtOH)}$ = 1/4 时各温度下的组成

Table 9 Calculated composition (initial ratio of $n_{(DMO)}/n_{(EtOH)}$ = 1/4) at different temperatures

$n_{(DMO)}/n_{(EtOH)}$	T/K	x_{DMO} /%	s_{MEO} /%	s_{DEO} /%	w_{MEO} /%	w_{DEO} /%
1/4	323	88.95	49.58	50.42	44.10	44.84
	338	88.93	49.57	50.43	44.08	44.85
	353	88.92	49.52	50.48	44.03	44.89
	368	88.92	49.59	50.41	44.10	44.82

由表 8 可知，在 $n_{(DMO)}/n_{(EtOH)}$ = 1/4 时，反应物 DMO 的转化率随着温度的升高而不断增大，其值均在 88% 左右，在 353 K 的温度下，DMO 平衡转化率最大，DEO 收率较高为 44.31%；由表 9 可知，反应物 DMO 转化率的值均在 88.90% 左右，而目标产物 DEO 的收率在 353 K 的温度下达最大值为 44.89%，计算值与实验值误差在 2% 内，说明计算的较为准确，与实验结果相符。因此，在 323–353 K 条件下，353 K 时反应物转化率及产物收率高，为反应最佳温度，并与实验结果一致。

控制反应温度稳定在 353 K 和常压条件，实测 $n_{(DMO)}/n_{(EtOH)}$ 分别为 1/6、1/12 和 1/24 时反应 240 min 后 DMO 转化率、DEO 选择性和收率以及根据实测组成计算的平衡常数见表 10。另外，由原料初始组成和 353 K 时热力学计算的平衡常数推算的 DMO 理论转化率结果也见表 10。推算的 DMO 理论转化率由平衡常数定义式以及反应方程式(1)–(3)之间的数学关系列二元二次方程，并由 Mathematic 计算。

表 10 不同物质的量比原料 DMO 转化率及 DEO 选择性和产率计算值与实验值比较

Table 10 Comparison between calculated and experimental values of DMO conversion, DEO selectivity and yield of raw materials with different initial molar ratios of reactants

$n_{(DMO)}/n_{(EtOH)}$	Calculation			Experiment			
	x_{DMO} /%	s_{DEO} /%	w_{DEO} /%	x_{DMO} /%	s_{DEO} /%	w_{DEO} /%	K^{Θ}
1/6	93.75	60.00	56.25	93.50	61.75	57.74	1.00
1/12	97.95	75.00	73.46	97.92	75.81	74.23	1.00
1/24	99.40	85.71	85.20	99.38	88.32	87.78	1.01

由表 10 可知，DMO 转化率及 DEO 选择性和产率均随着反应体系中 EtOH 含量的增加而逐渐增大。在不同原料物质的量比条件下，实测的反应平衡时 DMO 转化率与热力学理论计算的 DMO 转化率误差在 1% 内，选择性和收率误差在 3% 以内；实测的平衡常数与热力学理论计算的平衡常数基本一致，上述结果说明热力学理论推算值与实测值非常接近。经过了严格的实验验证，也证明了本研究采用的热力学计算方法和推测的部分热力学参数是可靠的。

3.4 符合真实催化精馏反应过程的塔釜产物及原料组成推算

DEO 真实生产过程将采用催化精馏技术，过量乙醇和 DMO 反应，塔顶连续采出甲醇，不断推进反应向正方向进行，而后经过闪蒸乙醇和减压精馏后得到高纯的 DEO。但该过程 3/4 以上的能耗都消耗在乙醇闪蒸和 DEO 减压精馏过程，如果使塔釜催化精馏反应进行得更彻底，直接得到纯度高于 99.9% 的 DEO 和降低初始乙醇与 DMO 的原料比例将极大地降低生产能耗。以塔釜 DEO 选择性达到 99.9%(中国国标标准中 DEO 纯度高于 98% 为一等品)为目标，假设此时塔釜甲醇和 DMO 残留量均为 0.05%，根据 353 K 时估算的反应平衡常数 1.00 和 DEO 纯度要求计算最终塔釜以及初始原料组成。在给定的条件下 MEO 选择

性为 0.1%, DMO 转化率约为 99.95%, 经计算保证塔釜乙醇含量高于 2.59% 时就可以达到上述指标。也就是说, 如果反应结束后塔釜残留 DMO 和甲醇量均为 0.05%, 要保证接近 99.9% 纯度的 DEO 品质, 初始 $n_{(EtOH)}/n_{(DMO)}$ 仅需大于 2.08。如果认为塔顶轻组分采出的甲醇中夹带含量低于 1% 的乙醇, 那么初始 $n_{(EtOH)}/n_{(DMO)}$ 需大于 2.10, 此时塔釜组成为质量含量 0.05% 的 DMO 和甲醇, 2.59% 乙醇, 0.09% MEO 和 99.88% DEO。分离轻组分甲醇和乙醇后, 产物组成仅为 DMO、MEO 和 DEO, 其中 DEO 质量分数为 99.91%。该工艺过程无需分离大量乙醇和减压精馏提纯 DEO 就可以获得高品质产品, 极大地降低生产能耗和减少化工操作单元, 是一个高效绿色的 DEO 生产工艺。

4　结　论

鲜有文献报道 DMO 和 EtOH 经过酯交换路径合成 DEO, 而 DEO 是重要的精细化学品。在缺少热力学数据的情况下, 采用 Benson 和 Joback 基团贡献法等多种计算方法, 估算了 DMO 和 MEO 等物质的热力学参数, 并使用相关热力学公式计算了 DMO 和 EtOH 酯交换体系在 323−368 K 内各反应的 $\Delta_rH^\ominus$、$\Delta_rS^\ominus$、$\Delta_rG^\ominus$ 和 $K^\ominus$。热力学计算结果表明, 反应(2)为吸热反应, 升温有利于 DEO 的生成, 而其余反应均为放热反应, 热效应较小; DMO 与 EtOH 酯交换总包反应的 $\Delta_rG^\ominus$ 为负值, 说明此反应体系是自发进行的; 由反应(3)及反应(4)的平衡常数可知, DEO 主要是通过 MEO 和 EtOH 进一步酯交换反应生成。通过精准的实验测定了反应温度 323−353 K 以及原料比例 1/4−1/24 的反应平衡常数, 并与热力学理论估算值相比较, 发现实测的 DMO 转化率与热力学理论估算值的误差在 1% 内, 产物 DEO 选择性和收率误差在 3% 以内; 实测的平衡常数与热力学理论估算值基本一致。经过严格的实验验证, 证明了本研究采用的热力学计算方法和推测的部分热力学参数是可靠的。模拟真实的催化反应精馏工艺条件和状况, 以塔釜 DEO 纯度达到 99.9% 为目标, 假设塔釜甲醇和 DMO 残留量均为 0.05%, 塔顶轻组分采出的甲醇中夹带含量低于 1% 的 EtOH, 计算了 353 K 下的塔釜以及初始原料组成, 即保证塔釜 EtOH 含量高于 2.59%, 初始 $n_{(EtOH)}/n_{(DMO)}$ 大于 2.10 时即可达到该指标, 可显著降低整个催化精馏工艺过程的能耗, 是一个高效绿色的 DEO 生产工艺。

参考文献

[1] LI Y X, XUE B, YANG Y T. Synthesis of ethylbenzene by alkylation of benzene with diethyl oxalate over HZSM-5[J]. Fuel Process Technol, 2009, **90**(10): 1220−1225.

[2] WILEY R H, SLAYMAKER S C. Carbamylmaleimides from the malonamide-diethyl oxalate reaction[J]. J Am Chem Soc, 1958, **80**(6): 1385−1388.

[3] CAMPAIGNE E, VAN VERTH J E. Reaction of diethyl oxalate with some ortho-substituted anilines[J]. J Org Chem, 1958, **23**(9): 1344−1346.

[4] CREARY X. Reaction of organometallic reagents with ethyl trifluoroacetate and diethyl oxalate. Formation of trifluoromethyl ketones and a-keto esters via stable tetrahedral adducts[J]. J Org Chem, 1987, **52**(22): 5026−5030.

[5] MIYAMURA S, SATOH T, MIURA M. Rhodium-catalyzed diarylation of oxalates using arylboron compounds[J]. J Org Chem, 2007, **72**(6): 2255−2257.

[6] AFROOZ M, DEHGHANI H. First application of diethyl oxalate as efficient additive in high performance dye-sensitized solar cells based on iodide/triiodide electrolyte[J]. Electrochim Acta, 2015, **174**: 521−531.

[7] CONTI C, ALIATIS I, CASATI M, COLOMBO C, MATTEINI M, NEGROTTI R, REALINI M, ZERBI G. Diethyl oxalate as a new potential conservation product for decayed carbonatic substrates[J]. J Cult Herit, 2014, **15**(3): 336−338.

[8] KENEALY W, HORN E, HOUTMAN C. Vapor-phase diethyl oxalate pretreatment of wood chips: Part 1. Energy savings and improved pulps[J]. Holzforschung, 2007, **61**(3): 223−229.

[9] KENEALY W, HORN E, DAVIS M, SWANEY R, HOUTMAN C. Vapor-phase diethyl oxalate pretreatment of wood chips: Part 2. Release of hemicellulosic carbohydrates[J]. Holzforschung, 2007, **61**(3): 230−235.

[10] HAO C Y, WANG S P, MA X B. Gas phase decarbonylation of diethyl oxalate to diethyl carbonate over alkali-containing catalyst[J]. J Mol Catal A: Chem, 2009, **306**(1/2): 130−135.

[11] 郝翠英, 王胜平, 李振花, 马新宾. 草酸二乙酯气相脱羰基制碳酸二乙酯产物的气相色谱-质谱分析[J]. 天然气化工, 2006, **31**(3): 74−76.
(HAO Cui-ying, WANG Sheng-ping, LI Zhen-hua, MA Xin-bin. Analysis of diethyl carbonate from diethyl oxalate by GC-MS[J]. Nat Gas Ind, 2006, **31**(3): 74−76.)

[12] UCHIUMI S, ATAKA K, MATSUZAKI T. Oxidative reactions by a palladium-alkyl nitrite system[J]. J Org Chem, 1999, **576**(1/2): 279−289.

[13] 马新宾, 许根慧, 陈锦文, 陈洪钫. CO气相催化偶联合成草酸二乙酯动力学[J]. 化工学报, 1995, **46**(1): 50−56.
(MA Xin-bin, XU Gen-hui, CHEN Jin-wen, CHEN Hong-fang. Kinetics of CO gas phase catalytic coupling to diethyl oxalate[J]. CIESC J, 1995, **46**(1): 50−56.)

[14] MENG F D, XU G H, GUO Q R. Kinetics of the catalytic coupling reaction of carbon monoxide to diethyl oxalate over Pd-Fe/a-Al_2O_3 catalyst[J].

J Mol Catal A: Chem, 2003, **201**(1/2): 283−288.
[15] FANG J G, WANG B W, LI Z H. Study on the reaction of CO coupling to oxalate[J]. React Kinet Catal Lett, 2003, **80**(2): 293−301.
[16] GAO Z H, LIU Z C, HE F, XU G H. Combined XPS and in situ DRIRS study of mechanism of Pd-Fe/α-Al_2O_3 catalyzed CO coupling reaction to diethyl oxalate[J]. J Mol Catal A: Chem, 2005, **235**(1/2): 143−149.
[17] GAO X C, ZHAO Y J, WANG S P, YIN Y L, WANG B W, MA X B. A Pd-Fe/a-Al_2O_3/cordierite monolithic catalyst for CO coupling to oxalate[J]. Chem Eng Sci, 2011, **66**(15): 3513−3522.
[18] 李振花, 许根慧, 王保伟, 马新宾, 杜葩. H_2对CO气相催化偶联制草酸二乙酯反应的失活机理[J]. 化工学报, 2003, **54**(1): 59−63.
(LI Zhen-hua, XU Gen-hui, WANG Bao-wei, MA Xin-bin, DU Pa. Deactivation mechanism of H_2 on CO gas phase catalytic coupling to diethyl oxalate[J]. CIESC J, 2003, **54**(1): 59−63.)
[19] 石磊, 于悦, 赵福鑫, 夏禹, 范家麒. 由草酸二甲酯及醇类一步合成对称草酸酯的方法: 中国, 108911975A[P]. 2018-11-30.
(SHI Lei, YU Yue, ZHAO Fu-xin, XIA Yu, FAN Jia-qi. Method for one-step synthesis of symmetrical oxalate from dimethyl oxalate and alcohol: CN, 108911975A[P]. 2018-11-30.)
[20] PRAUSNITZ J M, POLING B E, O'CONNELL J P. 气液物性估算手册[M]. 5版. 北京: 化学工业出版社, 2006: 48-55.
(PRAUSNITZ J M, POLING B E, O'CONNELL J P. The Properties of Gases and Liquids[M]. 5nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 48-55.)
[21] 马沛生. 有机化合物实验物性数据手册—含碳、氢、氧、卤部分[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 521.
(MA Pei-sheng. Handbook of Experimental Physical Properties of Organic Compounds-Carbon, Hydrogen, Oxygen and Halogen[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 521.)
[22] 天津大学物理化学教研室. 物理化学[M]. 5版. 北京: 高等教育出版社, 2009: 294-295.
(Department of Physical Chemistry, Tianjin University. Physical Chemistry[M]. 5nd ed. Beijing: Higher Education Press, 2009: 294-295.)
[23] 杨勇, 汤吉海, 陈献, 费兆阳, 崔咪芬, 乔旭. 甲基苯基碳酸酯合成氨基甲酸甲酯热力学分析[J]. 化学工业与工程, 2016, **33**(1): 10−14.
(YANG Yong, TANG Ji-hai, CHEN Xian, FEI Zhao-yang, CUI Mi-fen, QIAO Xu. Thermodynamic analysis of synthesis of methyl carbamate from methyl phenyl carbonate[J]. Chem Ind Eng, 2016, **33**(1): 10−14.)
[24] 贾晓强, 王桂荣, 赵新强, 王延吉. 合成甲苯二氨基甲酸苯酯的热力学分析[J]. 天然气化工 (C1 化学与化工), 2013, **38**(2): 19−23.
(JIA Xiao-qiang, WANG Gui-rong, ZHAO Xin-qiang, WANG Yan-ji. Thermodynamic analysis of synthesis of toluene diphenyl carbamate[J]. Nat Gas Ind, 2013, **38**(2): 19−23.)
[25] 董新法, 方利国, 陈砺. 物性估算原理及计算机计算[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 195−196.
(DONG Xin-fa, FANG Li-guo, CHEN Li. Physical Property Estimation Principle and Computer Calculation[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 195−196.)
[26] 王丽萍. 碳酸二甲酯与乙醇酯交换反应体系的热力学分析[J]. 天然气化工 (C1 化学与化工), 2012, **37**(5): 23−26.
(WANG Li-ping. Thermodynamic analysis of transesterification reaction system of dimethyl carbonate and ethanol[J]. Nat Gas Ind, 2012, **37**(5): 23−26.)
[27] 马沛生. 化工数据[M]. 北京: 中国石化出版社, 2003: 99−100.
(MA Pei-sheng. Chemical Data[M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2003: 99−100.)
[28] J A 迪安. 兰氏化学手册[M]. 2版. 北京: 科学出版社, 2003: 58.
(J A DEAN. Gram's Handbook of Chemistry[M]. 2nd ed. Beijing: Science Press, 2003: 58.)
[29] 马沛生. 石油化工基础数据手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1993: 27.
(MA Pei-sheng. Basic Data Manual for Petrochemical Industry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1993: 27.)
[30] FISHTINE S H. Hydrocarbon process petro[J]. Ind Eng Chem Res, 1963, **42**(10): 140−143.