

由异丙醇制取乙二醇异丙醚的非均相热力学研究

朱超凡, 贾广信, 郭玉珊, 贾海臣, 王 玄, 成海霞, 刘腾岳, 王宇城

(中北大学 化学与化工学院, 山西 太原 030051)

摘 要:基于吉布斯自由能最小化原理,采用遗传算法,在 60~300 °C、0.1~0.7 MPa 及异丙醇与环氧乙烷/乙二醇进料摩尔比为 0.25:1~7:1 条件下,对比分析了温度、压力及进料摩尔比对环氧乙烷开环法和乙二醇脱水法合成乙二醇单异丙醚和乙二醇二异丙醚时的反应物平衡转化率、产物选择性及气液平衡组成的影响。计算结果表明:在异丙醇与乙二醇/环氧乙烷进料摩尔比为 4:1 时,环氧乙烷开环法异丙醇平衡转化率高于乙二醇脱水法,前者在 140 °C 时最大为 32.23%,后者在 170 °C 时最大为 15.75%;两体系乙二醇单异丙醚选择性均随温度升高而增加(前者 71.07%~94.31%,后者 82.56%~97.96%),乙二醇二异丙醚选择性随温度升高而降低;压力升高会提升体系汽化温度,进而导致两体系气液共存温度区间右移。进料比增大时,两体系异丙醇转化率均减小,且乙二醇脱水法气液共存区间(100~170 °C)宽于环氧乙烷开环法(110~140 °C)。

关键词:异丙醇;乙二醇;环氧乙烷;非均相热力学;乙二醇异丙醚;吉布斯自由能最小化

中图分类号:TN929.5

文献标志码:A

Heterogeneous thermodynamic analysis of ethylene glycol isopropyl ether synthesis from isopropanol

ZHU Chaofan, JIA Guangxin, GUO Yushan, JIA Haichen,

WANG Xuan, CHENG Haixia, LIU Tengyue, WANG Yucheng

(School of Chemistry and Chemical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Based on the Gibbs free energy minimization principle and a genetic algorithm, this study comparatively analyzes the effects of temperature, pressure, and feed molar ratio on the equilibrium conversion of reactants, product selectivity, and gas-liquid equilibrium composition in the synthesis of ethylene glycol isopropyl ether and ethylene glycol diisopropyl ether via the methods of ethylene oxide ring opening and the ethylene glycol dehydration within the ranges of 60~300 °C, 0.1~0.7 MPa, and a feed molar ratio of isopropanol to ethylene oxide/ethylene glycol from 0.25:1 to 7:1. The calculation results show that when the feed molar ratio of isopropanol to ethylene glycol/ethylene oxide is 4:1, the equilibrium conversion of isopropanol in the ethylene oxide ring-opening method is higher than that in the ethylene glycol dehydration method. The former reaches a maximum of 32.23% at 140 °C, while the latter reaches a maximum of 15.75% at 170 °C. Ethylene glycol isopropyl ether selectivity in both systems increases with the increase of temperature (71.07%~94.31% for the ethylene oxide ring-opening method and 82.56%~97.96% for the ethylene glycol dehydration method), while ethylene glycol diisopropyl ether selectivity decreases with the increase of temperature. An increase in pressure raises the systems' vaporization temperature, thereby causing a rightward shift of the vapor-liquid coexistence temperature range for both systems. With the increase of feed molar ratio, the isopropanol conversion decreases in both systems and the vapor-liquid coexistence temperature range is wider for the ethylene glycol dehydration

收稿日期:2025-11-06

基金项目:煤转化国家重点实验室开放课题项目(J20-21-604)

作者简介:朱超凡(2001—),女,山西晋中人,硕士研究生,主要从事异丙醇与乙二醇制醚反应的研究。

贾广信(1973—),男,山西晋城人,教授,博士,主要从事煤基醇醚燃料的催化合成研究,本文通信作者。

E-mail:jia Guangxin@nuc.edu.cn

system (100~170 °C) than for the ethylene oxide ring-opening system (110~140 °C).

Key words: isopropanol; ethylene glycol; ethylene oxide; heterogeneous thermodynamics; ethylene glycol isopropyl ether; Gibbs free energy minimization

乙二醇异丙醚是一类性能优异的乙二醇醚类衍生物^[1],包含乙二醇单异丙醚(ethylene glycol isopropyl ether, EGIPE)和乙二醇二异丙醚(ethylene glycol diisopropyl ether, EGDipe),分别简称“单醚”和“二醚”。单醚具有优良溶解性、低吸湿性(水分含量低于0.1%)、低冰点(可达-60 °C)以及优异的材料相容性等^[2],在绿色溶剂、高性能涂料、低温制冷剂、药物合成等领域具有广泛应用前景^[3];二醚作为新型含氧醚类液体燃料具有较高的十六烷值和能量密度,与柴油互溶,性能稳定,在提升燃油燃烧效率的同时可显著降低柴油机污染物排放^[4-5],另外还可以用作电池电解质的主溶剂^[6]。

目前合成乙二醇异丙醚的主要方法有环氧乙烷开环法和乙二醇脱水法。环氧乙烷开环法以环氧乙烷(ethylene oxide, EO)和异丙醇(isopropyl alcohol, IPA)为原料,通过亲核加成反应生成目标产物。蔡亚等^[7]采用环氧乙烷法合成乙二醇单异丙醚,实现了81.2%的收率。该路线原料环氧乙烷属于来源稳定的石油化工产品,且反应过程中无水分生成,但环氧乙烷易燃易爆,储存要求高,增加了生产成本。与之相比,乙二醇脱水法以乙二醇(ethylene glycol, EG)和异丙醇为反应原料,通过分子间脱水制备乙二醇异丙醚,反应条件温和,无需外加压力,可降低对耐压设备的依赖与能耗,且乙二醇来源广泛,可通过石油化工或生物基途径获取,有一定的成本优势。因此,乙二醇脱水法制备乙二醇异丙醚是一条兼具经济性与环保可持续性的合成路径^[8]。然而,当前针对乙二醇异丙醚的绿色合成研究仍不够深入,且尚未实现工业化。仅有的研究集中在酸性分子筛、杂多酸等新型催化剂的开发方面^[9-11]。而针对该体系多相热力学平衡的系统分析更是匮乏,尤其是温度、压力及进料比对气液相平衡与产物选择性的影响尚未明晰,亟需深入开展热力学分析研究。

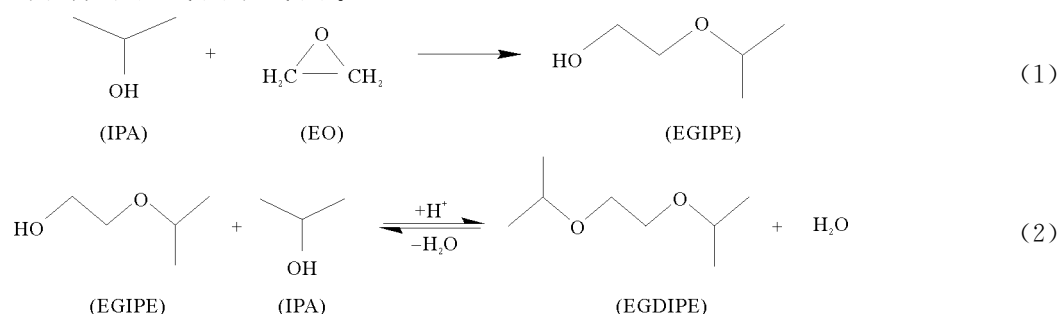
开展非均相反应热力学平衡计算,目前有平衡常数法与吉布斯自由能最小化法:前者需同步计算反应平衡与相平衡,对于多组分复杂体系计算繁琐且误差易累积^[12];而后者以体系总吉布斯自由能最小化为目标,将热力学平衡分析转化为带约束条件的非线性最优化问题,更适配多组分非均相体系中反应与相变共存的复杂场景^[13]。在非线性优化过程中,牛顿-拉夫逊法等传统优化算法对初始值敏感、易陷入局部最优,且对非理想体系的适配性差,易出现收敛困难的问题;遗传算法(genetic algorithm, GA)是一种模拟自然选择和遗传机制的优化方法,经过前期验证可以通过全局搜索特性有效弥补上述不足,可满足复杂体系的热力学计算需求^[14]。

本研究针对环氧乙烷开环与乙二醇脱水合成乙二醇异丙醚的两条路线,通过Benson法^[15]、Joback法^[16]等基团贡献法估算相关热力学数据,基于吉布斯自由能最小化原理,建立适用于两种路径的热力学计算模型并采用遗传算法进行优化。考察了温度60~300 °C、压力0.1~0.7 MPa、异丙醇与环氧乙烷/乙二醇进料摩尔比0.25:1~7:1条件下反应的平衡转化率、产物选择性及气液组成的分布规律,对比了两条合成路线的热力学趋势差异。期望该研究可为后续实验研究、工艺条件优化及反应器设计提供参考。

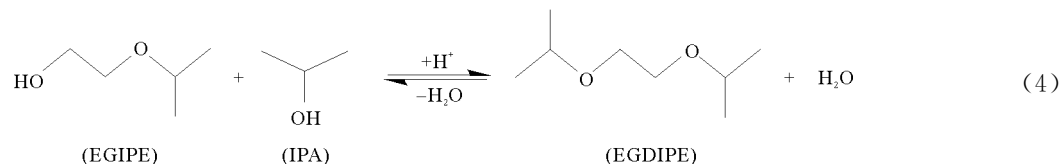
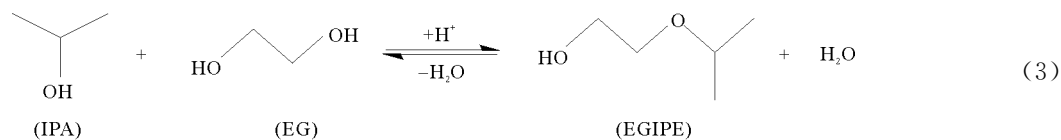
1 热力学计算

1.1 合成路线

环氧乙烷开环法的反应见式(1)和式(2)。



乙二醇脱水法的反应见式(3)和式(4)。



1.2 体系的吉布斯自由能最小化

将非均相多组分复杂体系的吉布斯自由能表示为:

$$G = \sum_{i=1}^{N_c} \sum_{j=1}^{N_p} n_{ij} \mu_{ij} \quad (5)$$

且式(5)须满足以下约束条件:

$$n_{ij} \geq 0; i=1, \dots, N_c; j=1, \dots, N_p; \quad (6)$$

$$\sum_{i=1}^{N_c} \sum_{j=1}^{N_p} n_{ij} \beta_{ik} = B_k; i=1, \dots, N_c; j=1, \dots, N_p. \quad (7)$$

式(5)~(7)中: N_c 是体系中组分的数目(包含乙二醇/环氧乙烷、异丙醇、EG(IPE)、EGD(IPE) 和 H_2O); N_p 是体系中相态的数目,两个反应均为气液两相, $N_p=2$; n_{ij} 是组分 i 在 j 相中的摩尔数; μ_{ij} 是组分 i 在 j 相中的化学势; β_{ik} 是组分 i 分子式中第 k 种元素的原子数(如乙二醇含 2 个 C、6 个 H、2 个 O); B_k 是体系中第 k 种元素的总摩尔数(反应前后守恒)。

式(5)在非均相体系中适用于气相和液相组分的总化学势 μ_i , 如式(8)所示, 其中 $\hat{f}_i$ 表示混合物中组分 i 的逸度, $\mu_i^\theta(T)$ 是标准状态下纯组分的化学势。

$$\mu_i = \mu_i^\theta(T) + RT \ln \hat{f}_i \quad (8)$$

对于液相组分需要用活度 α_i 来矫正液体混合物中组分的化学势:

$$\mu_i = \mu_i^\theta(T, p) + RT \ln \alpha_i, \quad (9)$$

$$\alpha_i = \gamma_i x_i. \quad (10)$$

式中: γ_i 是液体组分 i 的活度系数, x_i 是 i 组分在液相中的摩尔分数^[17]。

1.3 气液相平衡热力学判据与液相 UNIFAC 模型引入

非均相气液两相体系达到热力学平衡时,需同时满足反应平衡与相平衡。以 μ_i^V 表示组分 i 在液相中的化学势, μ_i^G 为组分 i 在气相中的化学势,相平衡遵循核心判据:

$$\mu_i^V = \mu_i^G, i=1, 2, \dots, N_c. \quad (11)$$

两条反应路线包含乙二醇、环氧乙烷、异丙醇、水、EG(IPE)、EGD(IPE) 等组分,其中目标产物 EG(IPE)、EGD(IPE) 缺乏现成的二元交互参数数据库支持。因此,液相非理想性校正采用通用基团活度系数(universal quasi-chemical functional group activity coefficients, UNIFAC)模型^[18],该模型通过将组分拆分为基础功能基团,利用基团间的交互参数估算活度系数 γ_i ,适配多组分的复杂多相体系。乙二醇脱水法和环氧乙烷开环反应体系中涉及的基团体积参数 R_k 、面积参数 Q_k 如表 1 所示;各基团间具体的相互作用参数 α_{mn} 如表 2 所示^[19]。

1.4 遗传算法

针对乙二醇/环氧乙烷与异丙醇反应体系,拟定如下遗传算法参数:

1) 个体与种群。 n_{1v} 、 n_{2v} 和 n_{1l} 、 n_{2l} 分别表示 EG(IPE)、EGD(IPE) 在气相和液相中的摩尔数,将这 4 个变量作为一个个体构成种群。种群规模设为 100,根据体系 4 个变量以及复杂度确定,确保种群多样性以覆盖最优解。

2) 适应度函数。采用反应体系吉布斯自由能函数的相反数作为适应度函数 $f(x)$,通过 $f(x)$ 的大小来衡量种群中个体优劣,通过矩阵化的种群适应度计算方法求解,提高了每一代种群的适应度效率。

$$f(x) = -G(x). \quad (12)$$

表 1 UNIFAC 法基团体积与面积参数

Table 1 Group volume and area parameters of UNIFAC method		
基团	R_K	Q_K
CH ₂	0.674 4	0.540
CH ₃	0.901 1	0.848
OH	1.000 0	1.200
CH	0.446 9	0.228
H ₂ O	0.920 0	1.400
CH—O	0.690 8	0.468
—O—	1.000 0	1.200

表 2 UNIFAC 法基团交互作用参数

Table 2 Group interaction parameters of UNIFAC method								
基团	CH ₂	CH ₃	OH	H ₂ O	CH	CH—O	—O—	
CH ₂	0	0	986.50	1318.00	0	251.50	—28.06	
CH ₃	0	0	986.50	1318.00	0	251.50	—28.06	
OH	156.40	156.40	0	353.50	156.40	28.06	200.00	
H ₂ O	300.00	300.00	—229.10	0	300.00	540.50	200.00	
CH	0	0	986.50	1318.00	0	251.50	—28.06	
CH—O	83.36	83.36	237.70	—314.70	83.36	0	97.30	
—O—	245.20	245.20	1 911.00	1911.00	245.20	251.50	0	

3) 停止条件。当算法运行情况满足以下两个条件中任意一个即停止运行并输出结果:①迟滞代数(stall generations)判据。由于本体系为多组分气液平衡系统,吉布斯自由能收敛速度较快,20~30代即可满足“连续多代无显著进化”的收敛判定要求,故设定迟滞代数为25;②函数容差(function tolerance)判据。在迟滞代数周期内,个体适应度函数值的改变量小于函数容差时算法停止运行,函数容差取 10^{-8} 。

2 结果与讨论

为了方便对比热力学平衡参数,固定环氧乙烷/乙二醇进料为100 mol,考察温度(60~300 ℃)、压力(0.1~0.7 MPa)、异丙醇与环氧乙烷/乙二醇的进料摩尔比(0.25:1~7:1)对反应的影响。

2.1 温度对环氧乙烷开环和醇脱水反应体系的影响

在压力0.3 MPa,异丙醇与环氧乙烷/乙二醇进料摩尔比为4:1的条件下,探究温度(60~300 ℃)对原料平衡转化率、产物选择性以及平衡组成气液相分布的影响。

2.1.1 温度对原料平衡转化率的影响

图1展示了60~300 ℃内两种反应体系的原料平衡转化率的变化情况。异丙醇的转化率在两种体系中变化趋势相同,均随着温度升高而下降,二者差异在于拐点温度。为了清晰呈现该差异,对拐点温度附近的数据进行放大与密集化展示,可见:环氧乙烷开环法的拐点温度为110 ℃,在100~170 ℃异丙醇转化率高于乙二醇脱水法,140 ℃达到最大32.23%,且环氧乙烷的平衡转化率维持在近100%,几乎可以完全反应。相比之下,乙二醇脱水法异丙醇和乙二醇转化率的拐点温度为100 ℃,并在100~170 ℃内随温度升高而逐渐上升,在170 ℃时达到最大(异丙醇和乙二醇转化率分别为15.75%和54.73%),但超过170 ℃后原料转化率逐渐下降。

环氧乙烷的平衡转化率在60~300 ℃始终维持在100%,这归因于其开环反应受高环张力驱动释放大量张力能,焐变 ΔH 为-115.6 kJ/mol(298 K,标准状态,Benson法估算)。这种强放热特性让反应吉布斯自由能变 ΔG 在考察温度区间内始终远小于0,平衡常数极大,因此环氧乙烷几乎完全转化。由于这两种反应均是放热反应($\Delta H < 0$),随着温度升高,平衡向反应物方向移动,因此两种反应体系中异丙醇平衡转化率,以及乙二醇脱水法中乙二醇平衡转化率,整体均随温度升高而下降。在100~170 ℃,异丙醇和乙二醇的平衡转化率升高是因为当温度超过100 ℃,反应生成的水由液态变为气态,水的相变熵 ΔS 为108.9 J/(mol·K)(298 K,标准状态,基于Joback法估算),相态变化使系统混乱度显著提升,体系总熵变 ΔS 为186.9 J/(mol·K)(170 ℃、0.3 MPa条件下)。乙二醇脱水反应的焐变 $\Delta H = -23.69$ kJ/mol(Benson法估算),在体系熵增效应推动下,吉布斯自由能变(ΔG)从-58 kJ/mol降至-106.25 kJ/mol(负值增大),推动平衡向右移动,转化率升高。

2.1.2 温度对产物选择性的影响

图2对比了60~300 ℃内环氧乙烷开环和乙二醇脱水过程中生成单醚和二醚的选择性。结果表明,两体系单醚选择性随温度升高呈先升后降再升的变化趋势,在100 ℃左右达到峰值,150 ℃附近降至谷

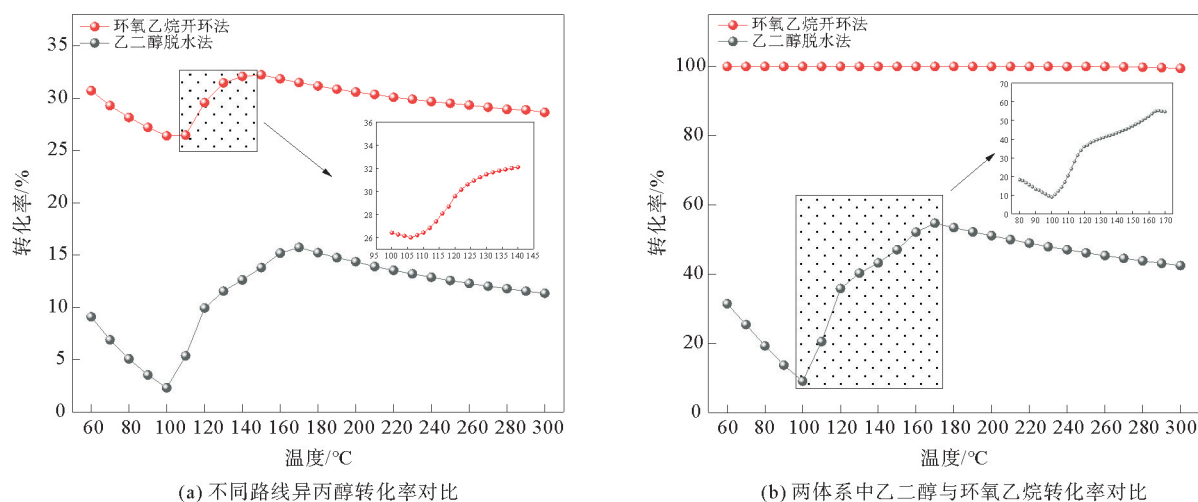


图 1 环氧乙烷开环和乙二醇脱水过程中原料的平衡转化率对比 (反应压力 0.3 MPa)

Fig. 1 Comparison of equilibrium conversion rate of feedstocks during ring opening of ethylene oxide or dehydration of ethylene glycol (reaction pressure 0.3 MPa)

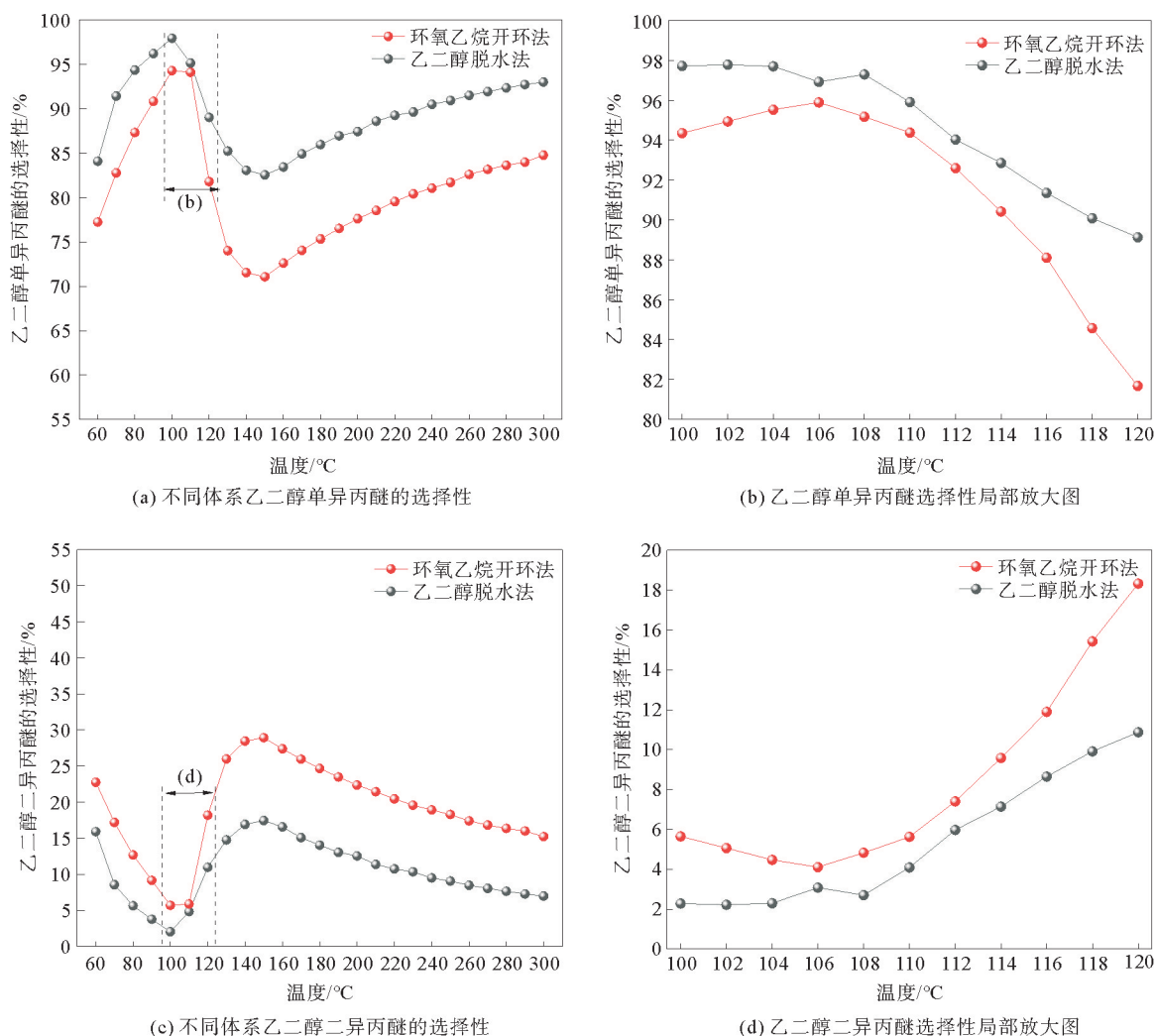


图 2 环氧乙烷开环和乙二醇脱水过程中产物的选择性对比 (反应压力 0.3 MPa)

Fig. 2 Comparison of product selectivity during ring opening of ethylene oxide or dehydration of ethylene glycol (reaction pressure 0.3 MPa)

值,范围分别为 71.07%~94.31%和 82.56%~97.96%;二醚选择性随温度升高呈先降后升再降的变化,分别为 5.69%~28.94%和 2.04%~17.44%。环氧乙烷开环法因为反应放热($\Delta H = -115.6$ kJ/mol),进而使 ΔG 具有负值,平衡常数 K 很大,反应几乎不可逆。这导致所有环氧乙烷迅速转化为单醚,为生成二醚提供了充足的底物,从而在低水环境下更易生成二醚。而醇脱水反应为放热反应,温度升高会使平衡常数 K 减小,故而抑制了二醚的生成。乙二醇脱水法中两步均生成水,体系中水浓度较高,平衡逆向移动加剧了对生成二醚的抑制,因此单醚的选择性始终高于环氧乙烷开环法。

2.1.3 温度对气液相平衡组成的影响

在 60~300 °C、0.3 MPa、异丙醇与环氧乙烷(乙二醇)的进料摩尔比为 4:1 的条件下考察了两种反应体系平衡时气液相组成分布。图 3 中用红色折线标记相界面,其上方为平衡气相组成,下方为平衡液相组成。

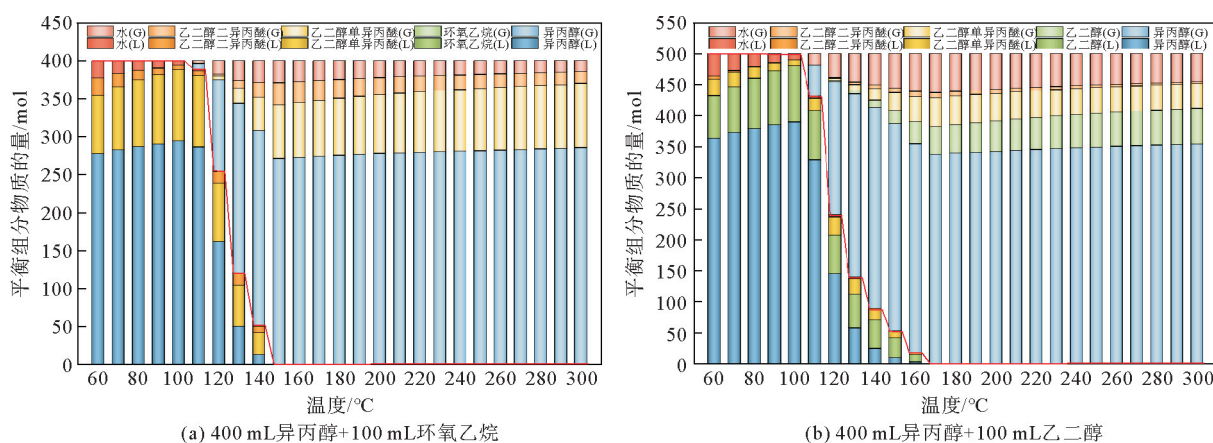


图 3 环氧乙烷开环和乙二醇脱水过程中气相和液相平衡组成分布对比(反应压力 0.3 MPa)

Fig. 3 Comparison of gas and liquid phase equilibrium composition distributions during ring opening of ethylene oxide or dehydration of ethylene glycol (reaction pressure 0.3 MPa)

由图 3(a)可知,低于 110 °C 时,环氧乙烷开环体系中所有组分均为液相,低温下体系主要由单醚、微量二醚、反应第二步生成的水以及未反应的异丙醇组成。当温度升至 110~140 °C 时,体系呈现气液共存的非均相状态,大部分异丙醇、单醚及少量二醚逐步从液相转移至气相。随着温度升高至 150 °C,体系中所有组分转移到气相。图 3(b)所示乙二醇脱水法的气液共存区间为 100~170 °C,显著宽于环氧乙烷开环法。

环氧乙烷开环法气液共存区较窄,是因该体系仅第二步生成水,汽化快速结束;且环氧乙烷三元环张力大(环张力能 ≈ 114 kJ/mol),第一步反应强放热(ΔH 绝对值大),低温(<100 °C)已达平衡,异丙醇大部分转化为单醚,加之环氧乙烷因反应完全(平衡转化率近 100%) 在气液区无残留,进一步收窄了气液共存范围。而乙二醇脱水法气液共存区(100~170 °C)较宽,是因该体系两步反应均生成水,水分汽化;100 °C 后升温又使平衡逆向移动,未反应的低沸点异丙醇(沸点 82.4 °C)持续补充,延长了低沸点组分汽化周期。

2.2 压力对环氧乙烷开环和醇脱水反应体系的影响

根据勒夏特列原理,由于环氧乙烷开环反应属于分子数减少的反应,压力增大会使得反应向右移动。而乙二醇脱水反应属于等分子反应,压力不会影响该反应的化学平衡(该结论仅适用于原料和产物都为同一相态条件下)。然而,在本研究的温度范围内,两个体系包含了气液两相状态,并且所有组分在两相中均存在气液相平衡。为此,需要探讨压力对两个体系反应平衡和相平衡的影响。本小节在 60~300 °C,固定异丙醇进料 400 mol、环氧乙烷/乙二醇为 100 mol,考察了压力(0.1~0.7 MPa)对环氧乙烷开环和乙二醇脱水反应平衡转化率、产物选择性以及气液平衡组成的影响。

2.2.1 压力对原料平衡转化率与产物选择性的影响

图 4 展示了压力对环氧乙烷开环和乙二醇脱水反应的影响。如图 4(b)所示,压力对环氧乙烷的平衡

转化率无影响,其值保持在 100%。因为环氧乙烷开环反应的平衡常数极大,平衡偏向产物侧。由图 4(c)、图 4(d)可知,在 200 °C 以上时,不同压力下乙二醇脱水法中乙二醇和异丙醇的转化率变化趋于一致;而在 70~200 °C 区间,转化率随压力升高呈现下降趋势。这是因为 200 °C 以上乙二醇体系所有组分均为气体,压力变化不会改变其平衡位置。而在 70~200 °C 气液共存区间,压力升高会使更多反应物留在液相,导致气相反应物浓度降低,进而转化率下降。由图 4(a)和图 4(c)可见,两种方法异丙醇的平衡转化率曲线呈现相似的趋势,仅拐点温度存在差异。此外,压力升高会使两体系转化率曲线的拐点温度同步上升。对于环氧乙烷开环法,压力 0.1 MPa 时拐点温度为 70 °C,压力升至 0.7 MPa 时为 140 °C。而乙二醇脱水法,压力为 0.1 MPa 时乙二醇与异丙醇平衡转化率曲线的拐点温度为 70 °C;压力升高到 0.7 MPa 时,拐点温度也随之升高为 130 °C。

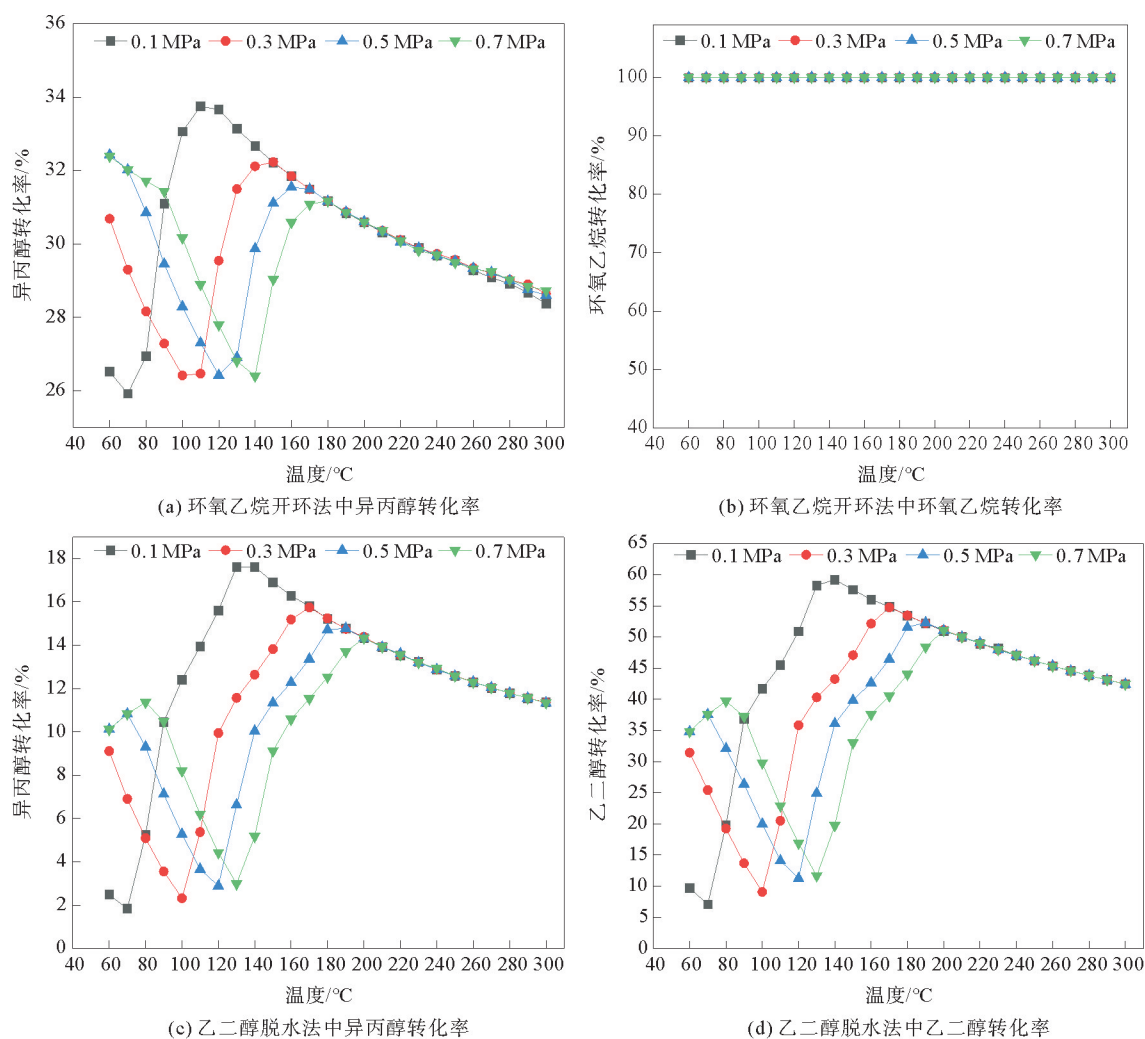


图 4 压力对环氧乙烷开环和乙二醇脱水过程中平衡转化率的影响

Fig. 4 Effect of pressure on equilibrium conversion rate during ring opening of ethylene oxide or dehydration of glycol

由图 5 可知,随着压力增大,环氧乙烷开环法的单醚选择性呈现下降的趋势,而乙二醇脱水法的单醚选择性持续升高。0.1 MPa 时,环氧乙烷开环反应和乙二醇脱水反应的拐点温度均为 70 °C,单醚选择性分别为 96.31% 和 96.83%;当压力增加到 0.7 MPa 时,环氧乙烷开环反应对应的拐点温度是 140 °C、单醚选择性为 94.83%,乙二醇脱水反应对应的拐点温度是 130 °C、单醚的选择性为 97.89%。二醚选择性变化趋势与单醚相反,且环氧乙烷路线的拐点温度更高,可能因其开环反应的强放热特性,焓变绝对值更大,需更高温度使熵增效应逆转选择性。因此上述差异的热力学本质为:环氧乙烷开环法为强放热反应 ($\Delta H = -115.6 \text{ kJ/mol}$),高压对平衡常数影响微弱,但高压使拐点温度上升至 140 °C (0.7 MPa),单醚

作为中间产物,在高温高压下与过量异丙醇进一步反应生成二醚,故单醚选择性呈下降趋势。而对于乙二醇脱水反应,高压使气液共存温度上移,液相比比例增加,体系中水浓度维持在较高的水平(两步反应均生成水),平衡逆向移动抑制二醚生成,推动单醚选择性持续提升。

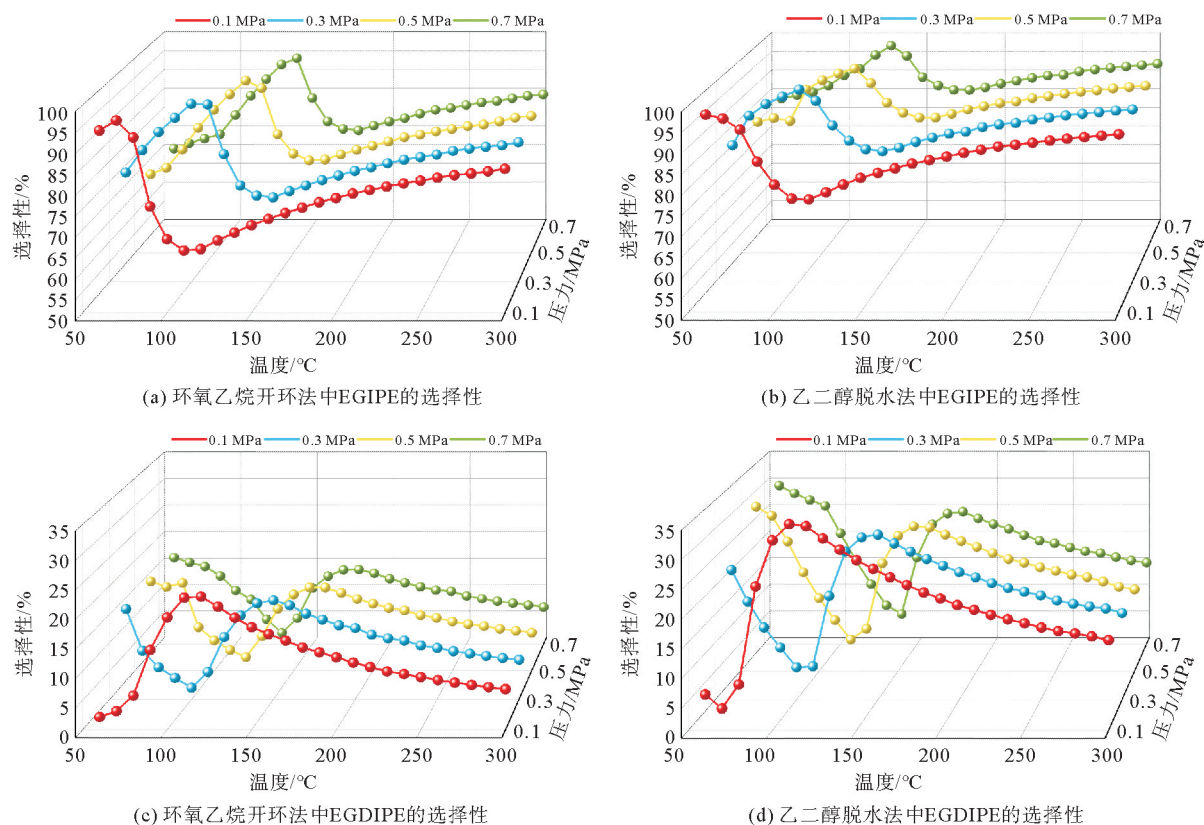


图5 不同压力对环氧乙烷开环和乙二醇脱水过程中单醚和二醚选择性对比

Fig. 5 Comparison of EGIPE and EGDPIE selectivity during ethylene oxide ring opening or glycol dehydration at different pressures

2.2.2 压力对气液相平衡组成的影响

在60~300℃、环氧乙烷/乙二醇进料量为100 mol、异丙醇进料量为400 mol的条件下,对比了0.1和0.5 MPa时,压力对环氧乙烷开环和乙二醇脱水反应的气液相平衡组成的影响。

由图6和图7可知,0.1 MPa时,环氧乙烷开环反应在60℃之前体系所有组分均为液相,当温度上升

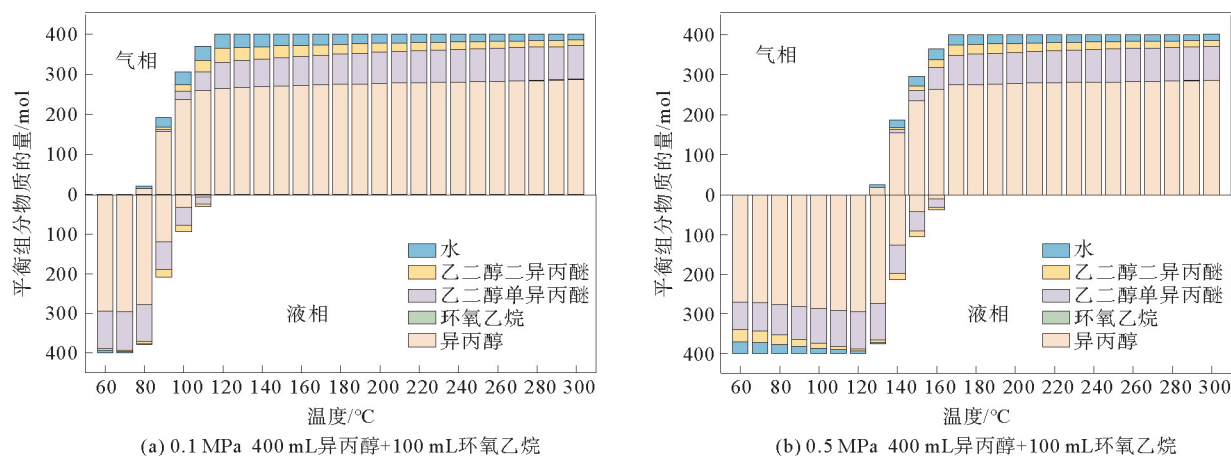


图6 不同压力下环氧乙烷开环过程中气相和液相平衡组成分布对比

Fig. 6 Comparison of gas and liquid phase equilibrium composition distributions during ring opening of ethylene oxide

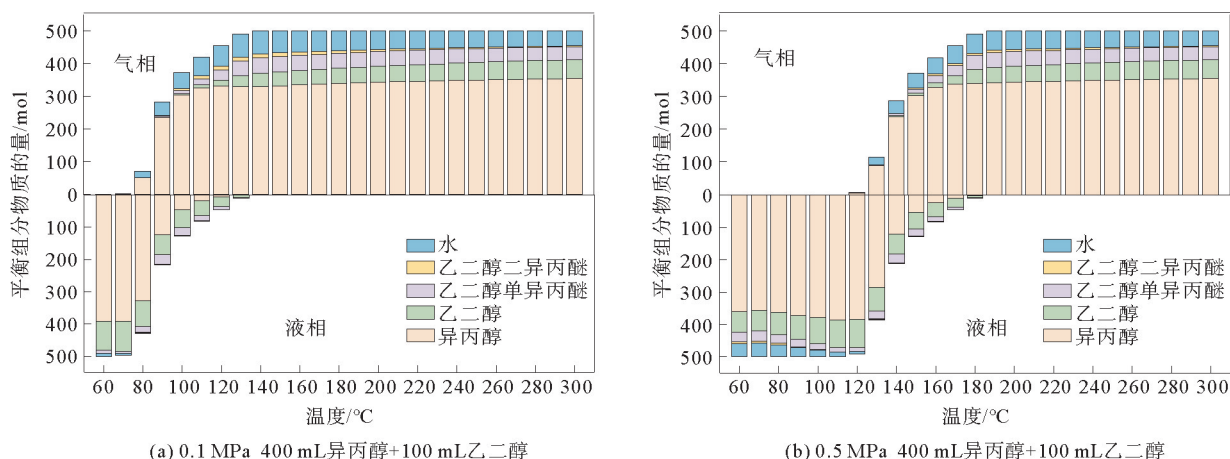


图 7 不同压力下乙二醇脱水过程中气相和液相平衡组成分布对比

Fig. 7 Comparison of gas and liquid phase equilibrium composition distributions during ethylene glycol dehydration

到 70~110 °C 时,液相中的水、单醚、二醚以及未反应的异丙醇陆续转移到气相中,当温度上升到 120 °C 以上时,体系内的组分全部为气相。当压力升至 0.5 MPa 后,环氧乙烷开环法发生相转移的温度为 130 °C;乙二醇脱水法发生相转移的温度为 80 °C,120 °C 所有组分全部转移到气相中。且相变区间与上文探究的压力对原料转化率、产物选择性的影响趋势一致。

压力增大使体系气液共存温度区间右移,符合克劳修斯-克拉佩龙方程——压力升高时液体饱和蒸气压相应增大,故汽化温度随之升高,气液共存区间相应上移。两种反应体系的差异源于产物和中间体的挥发性不同:环氧乙烷开环反应产物多为高沸点物质,而乙二醇脱水反应的产物为低沸点组分(如水),致使前者进入气液共存态所需温度更高。提高压力对反应的优化作用体现在:乙二醇脱水反应在 0.5 MPa 时,水需至 120 °C 才开始汽化,体系中液相水的比例提高、浓度维持在较高水平,而水解副反应即单醚与水反应生成乙二醇和异丙醇为可逆反应,根据勒夏特列原理,高浓度水会推动副反应逆向移动,减少单醚的分解,从而有效抑制水解等副反应。

2.3 进料摩尔比对环氧乙烷开环和醇脱水反应体系的影响

2.3.1 进料摩尔比对原料平衡转化率和产物选择性的影响

如图 8 所示,在进料比为 0.25:1~7:1,反应压力 0.3 MPa,温度 120 °C 时,展示了环氧乙烷开环反应和乙二醇脱水反应中异丙醇的平衡转化率、单醚和二醚的选择性变化情况。

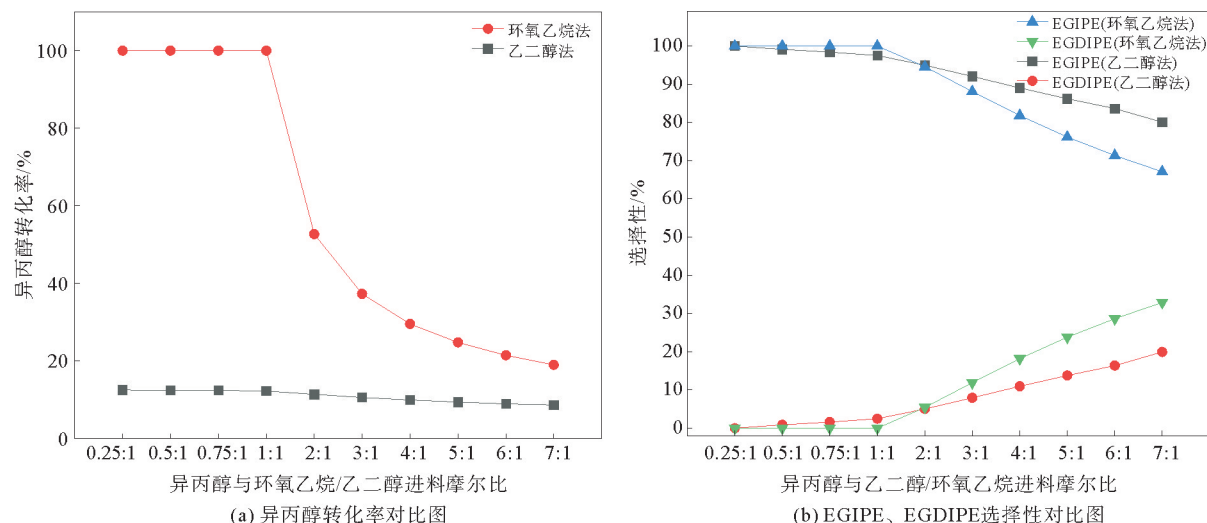


图 8 不同进料摩尔比对异丙醇平衡转化率、EGIPE 和 EGDPIPE 选择性的影响(反应压力 0.3 MPa,温度 120 °C)

Fig. 8 Effect of different feed molar ratios on isopropanol equilibrium conversion, EGIPE and EGDPIPE selectivity (reaction pressure 0.3 MPa, temperature 120 °C)

在环氧乙烷开环法中,当异丙醇与环氧乙烷的进料比不大于 1:1 时异丙醇实现 100% 转化,是由于环氧乙烷开环环张力释放,使反应热力学自发性极强($\Delta G < 0$)。随着异丙醇进料比持续增大,环氧乙烷的摩尔占比减小,单位摩尔异丙醇对应的环氧乙烷供给量大幅下降,导致异丙醇的平衡转化率降至 18.98%。该反应中单醚和二醚的选择性趋势与乙二醇脱水法相似,但单醚的选择性始终低于乙二醇脱水法。这是因为,在环氧乙烷开环反应中,生成单醚的吉布斯自由能变化(ΔG)不如其在乙二醇脱水法中更具有热力学优势。

在乙二醇脱水法中,随着异丙醇进料比的增加,异丙醇的平衡转化率减小。低进料比时,异丙醇为限制反应物,热力学平衡向正反应方向移动以最大限度消耗异丙醇;随着进料比的增大,异丙醇变为过量反应物,其浓度增加的幅度超过平衡正向移动的补偿作用,最终造成转化率下降。此外,单醚的选择性随进料比增大从 100% 降至 80.06%;与此同时,二醚的选择性则呈现上升趋势,最终上升至 19.94%。表明当进料比增大(即异丙醇相对过量),单醚生成的化学平衡因反应物浓度比例偏离最优值,导致反应趋向逆反应方向,从而使单醚的选择性降低;而二醚生成的平衡则因浓度驱动持续正向推进,导致其选择性逐渐提高。

2.3.2 进料摩尔比对相态温度区间的影响

图 9 展示了环氧乙烷开环法和乙二醇脱水法在进料比为 0.25:1~7:1、压力为 0.3 MPa 条件下的相态温度区间的变化。

在环氧乙烷开环法(图 9(a))中,随着进料比升高,气液共存的温度上限先升后降。在 0.25:1 至 1:1 的低进料比区间,气液共存上限温度升至 200 °C;当进料比从 2:1 进一步升至 7:1 时,气液共存温度上限则由 160 °C 降至 130 °C。与乙二醇脱水法相比,环氧乙烷开环法进入气液共存区间需要更高的温度,并且气液共存区间相对要窄,是因为环氧乙烷开环反应存在强烈的环张力释放,使气液平衡的临界相转变温度升高(需达到 110 °C 才能形成气液共存相)。同时,产物组成的热力学稳定性更强,气液两相的蒸气压—温度关系曲线梯度更陡,进而压缩了气液共存的温度区间。在乙二醇脱水法(图 9(b))中,液相温度区间的上限始终固定为 100 °C,这源于乙二醇脱水反应的液相热力学稳定态受其自身物性及反应平衡约束而保持恒定;气液共存区间的上限温度从进料比 0.25:1 时的 220 °C 逐步降至 7:1 时的 140 °C,气相温度范围则相应变宽。这种变化反映了进料比的改变引起反应体系组成的变化,推动了气液相平衡热力学状态的改变。相比之下,乙二醇脱水法在热力学操作窗口和工艺灵活性方面更具优势。而环氧乙烷开环法的气液共存区间较窄,温度调节空间有限,工艺适配性相对较差。

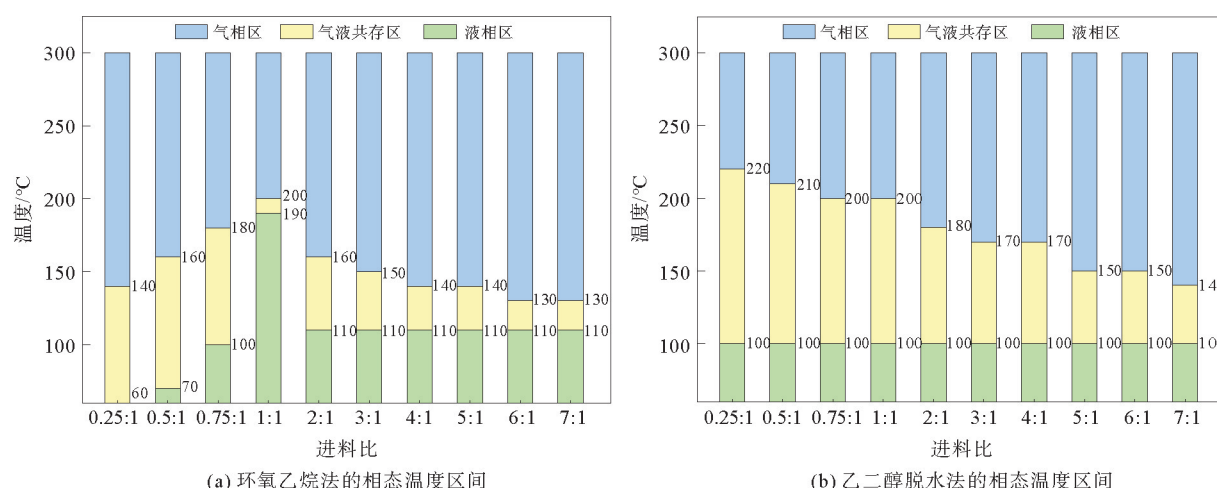


图 9 进料摩尔比对反应相态温度区间的影响(反应压力 0.3 MPa)

Fig. 9 Effect of feed molar ratios on the reaction phase temperature range (reaction pressure: 0.3 MPa)

3 结论

1) 环氧乙烷开环法中环氧乙烷平衡转化率接近 100%, 异丙醇转化率拐点温度为 110 °C; 乙二醇脱水

法乙二醇转化率随温度先升后降(170 °C达峰值 54.73%),异丙醇转化率拐点温度为 100 °C;随着异丙醇与乙二醇(环氧乙烷)的进料比例增加,两体系异丙醇的转化率逐渐减小。

2) 两条反应路线乙二醇单异丙醚(EGIPE)选择性均随温度升高而上升、乙二醇二异丙醚(EGDIPE)选择性随温度升高呈下降趋势,且乙二醇脱水法 EGIPE 选择性始终高于环氧乙烷开环法;随着压力的增大,乙二醇脱水法的 EGIPE 选择性持续升高,而环氧乙烷的 EGDPIE 选择性则呈现下降的趋势,且拐点对应的温度均相应上升,乙二醇脱水反应中从 70 °C(0.1 MPa)上升到 130 °C(0.7 MPa),环氧乙烷开环反应中从 70 °C(0.1 MPa)上升到 140 °C(0.7 MPa);随着进料比的增加两种路线的 EGIPE 的选择性减小,EGDIPE 的选择性则呈现上升趋势。

3) 气液平衡上,在进料比为 4:1、0.3 MPa 时,乙二醇脱水法气液共存区间(100~170 °C)宽于环氧乙烷开环法(110~140 °C),压力升高会使两种反应体系气液共存温度区间向高温方向移动,进料比升高会使两条路线进入气相的临界温度降低,乙二醇脱水法工艺适应性好。

4) 综合热力学特征来看,两条合成路线的热力学存在明显差异,环氧乙烷开环法为强放热反应($\Delta H = -115.6$ kJ/mol),反应驱动力强,环氧乙烷近乎完全转化,但气液共存区间窄,工艺操作窗口有限;乙二醇脱水法为弱放热体系,反应受温度、压力及相态变化共同影响,两步反应均生成水,液相水浓度对产物选择性具有调控作用,整体表现出更好的工艺适应性。

参考文献:

- [1] HYEONG S, JANG S, KIM H. Isothermal vapor-liquid equilibria for the binary mixtures of 3-methylpentane with ethylene glycol monopropyl ether and ethylene glycol isopropyl ether[J]. Korean Chemical Engineering Research, 2015, 53(3):302-308.
- [2] DHONDGE S S, PANDHURNEKA C P, PARWATE D V. Density, speed of sound, and refractive index of aqueous binary mixtures of some glycol ethers at $T = 298.15$ K[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2010, 55(9):3962-3968.
- [3] TAPKIR A S, RASHINKAR S N, PATHAK A B, et al. Synthesis and characterization of some impurities of bisoprolol: Beta-adrenoceptor antagonist[J/OL]. Indian Journal of Pharmaceutical Education and Research, 2025, 59(3). DOI:10.5530/ijper.20250721.
- [4] YANG Q C, XU S M, YANG Q, et al. Optimal design and exergy analysis of biomass-to-ethylene glycol process[J/OL]. Bioresource Technology, 2020, 316. DOI:10.1016/j.biortech.2020.123972.
- [5] PARIENTE S, TANCHOUX N, FAJULA F. Etherification of glycerol with ethanol over solid acid catalysts[J]. Green Chemistry, 2009, 11(8):1256-1261.
- [6] WANG Z F, YU X M, LIU Y Y, et al. Steric-electronic synergy in isopropyl-tailored electrolytes: Enabling stable interphases and long-cycling lithium metal batteries via terminal isomerization[J/OL]. Small, 2025, 21(36). DOI:10.1002/small.202504519.
- [7] 蔡亚, 郭彦春, 嵇耀武. 固体酸在乙二醇单异丙醚合成中的应用[J]. 河南化工, 1992(5):16-18.
CAI Ya, GUO Yanchun, JI Yaowu. Application of solid acids in the synthesis of ethylene glycol monoisopropyl ether[J]. Henan Chemical Industry, 1992(5):16-18.
- [8] 佟欣. 我国环氧乙烷与乙二醇的市场分析[J]. 石油化工技术与经济, 2024, 40(2):19-23.
TONG Xin. Market analysis of ethylene oxide and ethylene glycol in China[J]. Petrochemical Technology and Economy, 2024, 40(2):19-23.
- [9] BAYAT B, TAHVILDARI K, HEMMATI A. Production of ethylene glycol monobutyl ether through etherification of ethylene glycol using a nanostructured heterogeneous catalyst of amyberlyst-15[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2022, 165(SC):597-609.
- [10] VEIGA P M, GORNES A C L, VELOSO C D O, et al. Etherification of different glycols with ethanol or 1-octanol catalyzed by acid zeolites[J]. Molecular Catalysis, 2018, 458(Part B):261-271.
- [11] 董为毅, 高铁男, 王敬中, 等. 生产乙二醇醚类的固体增强酸催化剂:CN91104712.3[P]. 1997-01-08.
- [12] JIA G X, HE B B, LI Y, et al. Thermodynamic equilibrium analysis on the dehydration of glycerol with monohydric alcohols to alkyl glyceryl ethers[J]. AIChE Journal, 2022, 68(5):1-12.

- [13] FALGOUX D, SIMOULIN D, PASCAL-MOUSSELDARD M. Process for the preparation of addition products of epoxides and hydroxylated compounds; ES19830527322[P]. 1984-10-01.
- [14] OZDEMIR U. Comparison of the Newton-Raphson Method and genetic algorithm solutions for nonlinear aircraft trim analysis[J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part G: Journal of Aerospace Engineering, 2022, 237(3): 725-740.
- [15] SERGEY P. Improved Benson increments for the estimation of standard enthalpies of formation and enthalpies of vaporization of alkyl ethers, acetals, ketals, and ortho esters[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2002, 47(5): 1071-1097.
- [16] DEVOTTA S, PENDYALA V R. Modified Joback group contribution method for normal boiling point of aliphatic halogenated compounds[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1992, 31(8): 112-121.
- [17] 贾广信, 张叶, 吕捷, 等. 甘油经由烯烃醚化和醇脱水制叔丁基甘油醚的非均相热力学对比[J]. 燃料化学学报, 2022, 50(8): 1093-1104.
- JIA Guangxin, ZHANG Ye, LÜ Jie, et al. Heterogeneous thermodynamic comparison of the tert-butyl glycerol ether synthesis from glycerol via olefin etherification or alcohol dehydration[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2022, 50(8): 1093-1104.
- [18] 徐勇, 寇春霞, 刘峰. 1,3-丙二醇-甘油汽液相平衡数据的推算[J]. 山东科技大学学报(自然科学版), 2005, 24(4): 99-101.
- XU Yong, KOU Chunxia, LIU Feng. Prediction of vapor-liquid equilibrium for 1,3-propanediol-glycerol[J]. Journal of Shandong University of Science and Technology (Natural Science), 2005, 24(4): 99-101.
- [19] 李君发. 计算活度系数的 UNIFAC 基团贡献法(I)[J]. 化学工程, 1991(4): 12-23.
- LI Junfa. Calculation of activity coefficients by the UNIFAC group contribution method (I)[J]. Chemical Engineering, 1991(4): 12-23.

(责任编辑: 吕海亮)