

煤制乙二醇工艺中草酸二甲酯合成控制要点

李少雄 张廷玉

陕西渭河煤化工集团有限责任公司 陕西 咸阳 712000

摘要: 煤制乙二醇工艺中,草酸二甲酯的合成控制要点至关重要。本文详细阐述了合成过程中温度、压力、催化剂选择及性能优化、原料配比与浓度调控等关键控制要素。通过精确调控反应温度和压力,采用高性能催化剂并优化其使用条件,以及合理控制原料配比和浓度,可显著提升草酸二甲酯的产率和纯度。还强调了尾气处理和资源循环利用的重要性,以确保工艺的经济性和环保性。本研究为煤制乙二醇工艺中草酸二甲酯的合成提供了重要参考。

关键词: 煤制乙二醇;草酸二甲酯;合成控制;催化剂;反应条件

1 煤制乙二醇工艺概述

煤制乙二醇工艺是一种重要的化工生产过程,它利用煤炭资源替代石油乙烯来生产乙二醇。该工艺主要通过气化、变换、净化及分离提纯等步骤,将煤炭转化为CO和H₂。随后,CO在催化剂的作用下与亚硝酸酯反应生成草酸酯,这一步骤称为偶联反应。生成的草酸酯再与H₂进行加氢反应,经过精制后,最终得到聚酯级乙二醇。煤制乙二醇工艺具有显著的优势,如原料丰富、成本低廉、工艺流程短等。该工艺符合循环经济原则,生成的废水对环境无污染,有利于环保。我国自20世纪90年代起就开始了煤制乙二醇技术的研究,目前已有多个单位取得了重大进展。中科院福建物质结构研究所等单位成功开发了具有自主知识产权的煤制乙二醇成套技术,并实现了工业化应用,有效缓解了我国乙二醇产品的供需矛盾,对国家的能源和化工产业产生了积极的影响。

2 草酸二甲酯的合成原理与反应机制

草酸二甲酯(DMO)的合成原理与反应机制是一个复杂但有趣的过程。草酸二甲酯是一种重要的有机合成中间体,广泛应用于药物制备、材料科学和现代农业等领域。其主要的合成方法之一是通过一氧化碳(CO)催化偶联反应^[1]。在这个反应中,CO首先与亚硝酸酯在催化剂的作用下发生偶联反应,生成草酸酯和CO₂。这个步骤是反应的启动步骤,其中CO的吸附与活化是关键。草酸酯再经过加氢处理,与氢气(H₂)在催化剂的存在下发生加氢反应,将草酸酯转化为草酸二甲酯。这一步骤中,催化剂的选择和活性对反应速率和产物选择性有着显著的影响。草酸二甲酯还可以通过乙二酸和甲醇的酯化反应制得,这种传统的合成方法虽然效率相对较低,但在某些特定条件下仍然具有应用价值。

3 草酸二甲酯合成反应机理

3.1 CO羰化偶联反应的基本原理

CO羰化偶联反应是草酸二甲酯合成中的关键步骤。这一反应的基本原理是,一氧化碳(CO)与甲醇(CH₃OH)在催化剂的作用下发生反应生成甲酸甲酯(CH₃OCOH),然后甲酸甲酯再与另外一个甲醇分子发生加成反应,生成草酸二甲酯(CH₃OOC-COOCH₃)。这个过程中,CO的吸附、活化以及与甲醇的偶联是整个反应的核心。

3.2 催化剂的作用与选择

在CO羰化偶联反应中,催化剂起着至关重要的作用。它不仅能够降低反应的活化能,提高反应速率,还能选择性地引导反应朝着生成草酸二甲酯的方向进行。目前,常用的催化剂主要有Rh、Ir、Ru等有机金属催化剂以及钨催化剂。Rh催化剂以其高催化活性和良好的选择性而被广泛应用,但其制备成本较高。Ir催化剂则具有经济适用、制备工艺简单、使用寿命长的优点,但其催化活性相对较低,可能无法满足大规模生产的需求。Ru催化剂同样具有高催化活性和良好的选择性,但容易受到空气氧化而失活。钨催化剂则以其高效性和选择性在草酸二甲酯合成中备受关注,尽管其制备成本也相对较高。在选择催化剂时,需要综合考虑其催化活性、选择性、稳定性以及成本等因素,以找到最适合特定生产条件的催化剂。

4 草酸二甲酯合成过程中的关键控制要点

4.1 原料气的制备与净化

4.1.1 一氧化碳的制备

在草酸二甲酯的合成过程中,原料气的制备与净化是至关重要的一环。一氧化碳通常是通过煤炭的气化过程得到的。气化过程中,煤炭在高温下与气化剂(通常是氧气、二氧化碳或水蒸气)反应,生成气体混合物,其中包括一氧化碳、氢气、二氧化碳、甲烷等。为了得到高纯度的一氧化碳,需要对气体混合物进行进一步的

净化处理。

4.1.2 甲醇的制备与纯化

甲醇则可以通过天然气、煤炭或生物质等原料进行合成。在甲醇合成过程中，原料首先经过催化转化，生成甲醇和水蒸气混合物。随后，通过蒸馏、精馏等步骤，将甲醇从混合物中分离出来，并进行纯化，以提高其纯度。

4.1.3 原料气的净化

原料气中可能含有杂质，如氧气、二氧化碳、硫化物等，这些杂质会对后续的羰化偶联反应产生不利影响^[2]。在原料气进入反应系统之前，必须进行严格的净化处理。净化方法通常包括气体吸收、吸附、膜分离等，以去除原料气中的杂质，确保反应系统的稳定运行。

4.2 反应温度与压力的控制

反应温度是影响反应速率和产物选择性的关键因素。在羰化偶联反应中，适当的温度可以提高反应速率，促进产物的生成。过高的温度也可能导致催化剂的失活和产物的热分解。必须严格控制反应温度，确保其在适宜的范围内波动。反应压力同样对反应速率和产物选择性有重要影响。在羰化偶联反应中，增加压力可以提高一氧化碳和甲醇的溶解度，有利于反应的进行。过高的压力也可能导致反应系统的安全隐患和催化剂的失活。必须合理控制反应压力，以确保反应的安全、高效进行。

4.3 催化剂的选择与性能优化

催化剂的选择应根据反应条件、产物要求、生产成本等多方面因素进行综合考虑。目前，常用的催化剂主要有Rh、Ir、Ru等有机金属催化剂以及钨催化剂等。这些催化剂各具特点，如Rh催化剂具有高催化活性和良好的选择性，但成本较高；Ir催化剂则经济适用、制备工艺简单、使用寿命长，但催化活性相对较低。因此在选择催化剂时，应根据具体生产条件进行权衡和选择。为了提高催化剂的活性和稳定性，需要对催化剂进行性能优化。性能优化的方法主要包括催化剂的改性、载体的选择、制备工艺的改进等。

4.4 原料配比与反应物浓度的调控

原料配比是指一氧化碳和甲醇的摩尔比。在羰化偶联反应中，适当的原料配比可以提高反应速率和产物选择性。过高的甲醇浓度可能导致催化剂的失活和产物的副反应生成。必须严格控制原料配比，确保其在适宜的范围内波动。反应物浓度是指反应系统中一氧化碳和甲醇的浓度，在羰化偶联反应中，适当的反应物浓度可以提高反应速率和产物选择性。过高的反应物浓度也可能

导致反应系统的安全隐患和催化剂的失活。因此必须合理控制反应物浓度，以确保反应的安全、高效进行。

4.5 尾气处理与亚硝酸甲酯的回收

在草酸二甲酯的合成过程中，尾气处理与亚硝酸甲酯的回收同样重要。尾气处理是指对反应系统排出的尾气进行净化处理，以去除其中的有害物质和未反应的原料。在羰化偶联反应中，尾气中可能含有未反应的一氧化碳、甲醇、亚硝酸甲酯等有害物质。这些物质如果直接排放到环境中，会对大气和水体造成污染。因此必须对尾气进行净化处理，以确保其符合环保标准。尾气处理的方法通常包括催化氧化、吸收、吸附等。催化氧化是将尾气中的有害物质在催化剂的作用下氧化为无害物质；吸收是利用吸收剂将尾气中的有害物质吸收到吸收液中；吸附则是利用吸附剂将尾气中的有害物质吸附到吸附剂表面。通过这些方法，可以有效地去除尾气中的有害物质，确保生产过程的环保效益。亚硝酸甲酯是草酸二甲酯合成过程中的重要中间产物^[3]。在反应过程中，部分亚硝酸甲酯可能随尾气排出。为了降低生产成本和提高资源利用率，需要对尾气中的亚硝酸甲酯进行回收。亚硝酸甲酯的回收方法通常包括冷凝、吸收、吸附等。冷凝是利用亚硝酸甲酯的挥发性，将其从尾气中冷凝下来；吸收是利用吸收剂将尾气中的亚硝酸甲酯吸收到吸收液中；吸附则是利用吸附剂将尾气中的亚硝酸甲酯吸附到吸附剂表面。通过这些方法，可以有效地回收尾气中的亚硝酸甲酯，并将其作为原料重新利用于生产过程中。为了进一步提高亚硝酸甲酯的回收率和纯度，还可以采用精馏、萃取等分离技术对其进行提纯处理。通过这些技术，可以将回收的亚硝酸甲酯提纯到符合生产要求的质量标准，从而确保产品的质量和成本效益。

5 草酸二甲酯合成过程的优化策略

5.1 改进催化剂性能

在草酸二甲酯的合成过程中，催化剂的性能直接决定了反应速率、产物选择性和生产成本。催化剂的改进是提高其性能的有效手段。通过调整催化剂的组成、结构和表面性质，可以显著改善其催化活性和稳定性。通过优化催化剂的晶型和粒径，可以提高其比表面积和催化效率。还可以利用表面修饰技术，如包覆、沉积等，来改善催化剂的稳定性和抗失活性能。除了对现有催化剂进行改性外，研发新型催化剂也是提高草酸二甲酯合成效率的重要途径。新型催化剂应具有更高的催化活性、更好的选择性和更长的使用寿命。这可以通过探索新的催化剂体系、优化催化剂的制备工艺和条件来实现。例如，可以研发具有更高活性的金属有机框架

(MOF) 催化剂、纳米催化剂等,以提高草酸二甲酯的合成效率和产物纯度。催化剂的再生与循环利用是降低生产成本和减少环境污染的有效方法。在草酸二甲酯的合成过程中,催化剂可能会因积碳、中毒等原因而失活。需要研发有效的催化剂再生技术,如热处理、化学清洗等,以恢复其催化活性。通过优化催化剂的回收和再利用流程,可以减少催化剂的浪费和环境污染,提高资源利用率。

5.2 优化反应条件与工艺流程

反应条件和工艺流程的优化对于提高草酸二甲酯的合成效率至关重要。通过调整反应温度、压力、时间等参数,以及优化工艺流程中的各个步骤,可以显著提高产物的收率和纯度。反应温度是影响草酸二甲酯合成效率的关键因素之一,通过精确控制反应温度,可以优化反应速率和产物选择性。同时反应压力也对产物的收率和纯度有显著影响。因此需要根据具体的催化剂和反应体系,通过实验和模拟计算等方法,确定最优的反应温度和压力条件。反应时间的选择也至关重要,过长或过短的反应时间都可能导致产物收率和纯度的下降。工艺流程的优化包括原料预处理、反应步骤的整合、产物的分离和提纯等方面。通过优化原料的预处理过程,如提高原料的纯度、去除杂质等,可以减少反应过程中的副产物生成,提高产物的收率和纯度。通过整合反应步骤和简化工艺流程,可以降低生产成本和能耗。采用先进的分离和提纯技术,如精馏、萃取等,可以进一步提高产物的纯度和收率。

5.3 加强尾气处理与资源循环利用

在草酸二甲酯的合成过程中,尾气处理与资源循环利用是减少环境污染和降低生产成本的重要措施。尾气处理技术的改进包括提高净化效率、降低处理成本和减少二次污染等方面。通过采用先进的尾气净化技术,如催化氧化、吸收、吸附等,可以显著去除尾气中的有害物质,降低其对环境的污染。通过优化处理流程和降低处理成本,可以提高尾气处理的可行性和经济性。还需要关注尾气处理过程中的二次污染问题,确保处理过程的环保性和安全性^[4]。资源循环利用是实现可持续发展和降低生产成本的重要手段。在草酸二甲酯的合成过程中,可以通过回收和再利用尾气中的有用物质(如亚硝

酸甲酯等),以及利用反应过程中产生的副产物和废弃物(如废水、废渣等),实现资源的循环利用。通过采用先进的分离和提纯技术,可以将尾气中的有用物质提取出来并重新利用于生产过程中;通过优化废弃物的处理流程和技术手段,可以实现废弃物的减量化、资源化和无害化处理。

5.4 强化过程监测与质量控制

强化过程监测与质量控制,无疑是提升草酸二甲酯合成效率与产品质量的坚实后盾。在生产实践中,通过不间断地监测反应过程中的各项关键参数及产品质量指标,能够迅速察觉并妥善处理潜在问题,从而确保整个生产流程的稳定运行与高度可控。为了实现这一目标,过程监测技术显得尤为重要。其中,在线分析仪器以其高精度与实时性,成为监测反应温度、压力、浓度等核心参数的首选工具,同时它还能准确测定产物的组成与纯度,为生产过程的精细调控与优化提供有力支持。传感器技术与自动化控制系统的引入,更是将生产控制推向智能化与远程化的新高度,不仅显著提升生产效率,还有效增强了生产作业的安全性,为草酸二甲酯的合成生产注入新的活力与动能。

结束语

综上所述,煤制乙二醇工艺中草酸二甲酯的合成控制要点涉及多个方面,包括反应条件、催化剂性能、原料配比以及尾气处理等。通过综合优化这些控制要点,可以显著提升草酸二甲酯的合成效率和产品质量。未来,随着技术的不断进步和工艺的优化,煤制乙二醇工艺中草酸二甲酯的合成将更加高效、环保和经济,为相关产业的发展提供有力支持。

参考文献

- [1]李慧钊.气相法CO催化偶联制取草酸二甲酯的研究[J].化学工业与工程,2020,8(4):15-19.
- [2]单滨.亚硝酸甲酯合成动力学和反应器研究[D].华东理工大学,2020.12-15.
- [3]刘广明.环境监测在大气污染治理中的作用及应用[J].皮革制作与环保科技,2021,2(07):16-17.
- [4]王江梅.环境监测技术在大气污染治理中的有效性研究[J].皮革制作与环保科技,2021,2(06):99+101.