

甲醇-乙二醇及乙醇-乙二醇脱水制乙二醇醚反应体系的非均相热力学对比

郭玉珊, 贾广信*, 朱超凡, 贾海臣, 王玄, 成海霞, 王宇城, 刘腾岳

(中北大学 化学与化工学院, 山西 太原 030051)

摘要: 针对煤化工产业中乙二醇与甲醇、乙醇等大宗化学品产能过剩的问题, 开发乙二醇醚高附加值产品成为重要技术路径。由于甲醇与乙醇在分子结构、物化性质上存在差异, 二者与乙二醇脱水反应的热力学行为可能不同, 进而影响产物分布与工艺条件选择。为揭示两种反应体系的内在规律差异, 基于Gibbs自由能最小化原理, 结合UNIFAC活度系数模型修正液相非理想性, 并采用遗传算法进行全局寻优, 对甲醇-乙二醇及乙醇-乙二醇脱水反应体系进行了系统的非均相热力学计算。考察了乙二醇进料量为100 mol时, 在20~300 °C、压力0.1~0.7 MPa、甲醇或乙醇与乙二醇进料物质的量比为1:1~7:1范围内, 操作参数对两反应体系平衡转化率、产品选择性和相平衡组成的影响。结果显示, 两反应体系的非均相温度区间存在差异, 体现为0.3 MPa、进料物质的量比为4:1时, 甲醇-乙二醇体系为50~110 °C(低起点、宽范围), 乙醇-乙二醇体系为100~120 °C(高起点、窄范围); 压力主要通过影响相态转变的温度区间间接作用于反应平衡, 对平衡转化率及产物选择性影响甚微; 随着进料物质的量比增加, 两体系均以二醚为主要产物, 乙二醇二甲醚和乙二醇二乙醚的选择性持续上升, 逐步趋近100%。

关键词: 甲醇-乙二醇; 乙醇-乙二醇; 乙二醇醚; 吉布斯自由能最小化; 非均相热力学

中图分类号: TQ031.5

文献标识码: A

doi: 10.62756/jnuc.issn.1673-3193.2025.09.0018

引用格式: 郭玉珊, 贾广信, 朱超凡, 等. 甲醇-乙二醇及乙醇-乙二醇脱水制乙二醇醚反应体系的非均相热力学对比[J]. 中北大学学报(自然科学版), 2026, 47(3): 329-343.

GUO Yushan, JIA Guangxin, ZHU Chaofan, et al. Comparative study on heterogeneous thermodynamics of reaction systems for ethylene glycol ethers synthesis via dehydration of methanol-ethylene glycol and ethanol-ethylene glycol[J]. Journal of North University of China(Natural Science Edition), 2026, 47(3): 329-343.

Comparative Study on Heterogeneous Thermodynamics of Reaction Systems for Ethylene Glycol Ethers Synthesis via Dehydration of Methanol-Ethylene Glycol and Ethanol-Ethylene Glycol

GUO Yushan, JIA Guangxin*, ZHU Chaofan, JIA Haichen, WANG Xuan, CHENG Haixia, WANG Yucheng, LIU Tengyue

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

Abstract: In response to the overcapacity of bulk chemicals such as ethylene glycol, methanol, and ethanol in the coal chemical industry, the development of high-value-added ethylene glycol ether products has emerged as an important technological pathway. Due to the differences in molecular structure and physicochemical

收稿日期: 2025-09-29

基金项目: 山西省自然科学基金面上项目(201901D111177)

作者简介: 郭玉珊(1999—), 女, 硕士生, 主要从事乙醇与乙二醇脱水制醚反应方面的研究。

* 通信作者: 贾广信(1973—), 男, 教授, 博士, 主要从事煤基醇醚燃料的催化合成方面的研究。E-mail: jiaguangxin@nuc.edu.cn。

properties between methanol and ethanol, the thermodynamic behaviors of their dehydration reactions with ethylene glycol may vary, which in turn affects the product distribution and the selection of process conditions. To reveal the intrinsic differences in the two reaction systems, a systematic heterogeneous thermodynamic calculation was conducted for the methanol-ethylene glycol and ethanol-ethylene glycol dehydration systems based on the Gibbs free energy minimization principle. The UNIFAC activity coefficient model was employed to correct for liquid-phase non-ideality, and the genetic algorithm was utilized for global optimization. The effects of operating parameters on the equilibrium conversion rate, product selectivity, and phase equilibrium composition of the two reaction systems were investigated under the conditions of 100 mol of ethylene glycol feed, temperatures ranging from 20 to 300 °C, pressures from 0.1 to 0.7 MPa, and the feed molar ratio of methanol or ethanol to ethylene glycol ranging from 1:1 to 7:1. The results show that there are significant differences in the heterogeneous temperature ranges of the two systems. At 0.3 MPa and a feed molar ratio of 4:1, the heterogeneous temperature range of the methanol-ethylene glycol system is 50~110 °C (low starting point, wide range), while that of the ethanol-ethylene glycol system is 100~120 °C (high starting point, narrow range). Pressure mainly exerts an indirect influence on reaction equilibrium by affecting the temperature range of phase transitions, and it has a negligible effect on equilibrium conversions rate and product selectivities. With the increase of the feed molar ratio, both systems mainly produce diethers, the selectivities of ethylene glycol dimethyl ether and ethylene glycol diethyl ether continuously increase and approach 100%.

Key words: methanol-ethylene glycol; ethanol-ethylene glycol; ethylene glycol ether; Gibbs free energy minimization; heterogeneous thermodynamic

0 引 言

乙二醇醚类化合物作为重要的精细化工中间体,其工艺合成路线受到广泛关注^[1-4]。其中乙二醇单醚(EGME)因分子结构中羟基、烃基与醚键的协同作用,兼具烃基疏水性与醚键亲水性的双亲特性,可与水和大多数有机溶剂互溶^[5]。其凝固点低、互溶性与渗透性优异,被广泛用作硝化纤维素和油漆的溶剂^[6]、军用喷气燃料的防冰剂、刹车液等;乙二醇二醚(EGDE)化学性质稳定,溶解性好,十六烷值高,可以作为柴油添加剂,有助于改善柴油燃料在发动机中的燃烧效率,从而减少污染物排放,并提高发动机效率^[7]。与柴油燃料相比,在棕榈仁甲酯中添加3%的乙二醇二醚,在最大负荷时,一氧化碳排放可降低50%,未燃碳氢化合物排放可降低44%,氮氧化物排放可降低21%^[8]。

当前,乙二醇醚的合成工艺主要有环氧乙烷法^[9]、乙烯法^[10]、卤代烷法^[11]、二甘醇法^[12]、合成气法^[13]及乙二醇法^[14-15]等。其中,环氧乙烷法与乙烯法作为主要的工业化路径,依赖石油资源且成本受油价波动制约;卤代烷法和二甘醇法受限于原料供应与工艺经济性;合成气法虽原料廉价,但存在转化率低、高压操作等技术瓶颈。乙二醇法以乙二醇与单

羟基醇类依次脱水制备单醚和二醚,具有条件温和、原料多样性及产物可控性等优势,既能消耗过剩的乙二醇产能,又契合绿色化工趋势^[16-17]。

单羟基醇主要有甲醇和乙醇等,其中甲醇主要来源于煤,乙醇主要来源于生物质和煤^[18]。这两种醇具有来源广、产量大、价格适中等优点,都适合作为生产乙二醇醚的原料。由于甲醇与乙醇存在分子结构和理化差异,与乙二醇进行分子间脱水时,可能会在热量生成、产物分布等本质特征上存在一定的差别。为此,对甲醇-乙二醇与乙醇-乙二醇两个体系进行热力学反应平衡和相平衡的分析,以期后续工业化生产中原料选择、工艺优化与产物定向调控提供参考。

由于甲醇(沸点 64.7 °C)和乙醇(沸点 78.3 °C)与乙二醇(沸点 197.3 °C)的沸点存在显著差异,因此甲醇-乙二醇与乙醇-乙二醇两个体系反应过程的热力学必须在非均相范围进行。在该范围内,反应体系中含有两个相、两个反应和五个组分同时存在反应平衡和相平衡^[18],因此如何进行复杂的热力学计算成为了一个难题。

现阶段用于非均相热力学平衡计算的方法主要包含平衡常数法与吉布斯自由能最小化法。2008年,Mao等^[19]采用平衡常数法对叔戊基甲醚的合成过程开展热力学分析,其后李飞飞^[20]以平衡常数法为基

础,通过关联相平衡完成甘油与乙醇脱水反应体系的热力学计算。然而该方法既未考虑液相混合物的非理想性,也未纳入反应体系的相平衡因素,对所选化学反应及平衡常数的值依赖性强,不仅不适用于复杂问题,在非均相体系中的计算难度更大。相比之下,吉布斯自由能最小化法基于体系在平衡状态下总吉布斯自由能趋于极小值的热力学原理,通过构建目标函数将平衡问题转化为优化问题,具有更强的普适性。Voll等^[21]采用该方法,并结合非线性规划法,对脂肪酸酯化反应的热力学平衡问题进行求解,但存在收敛困难、对迭代初值的要求严苛且对多组分反应体系适应性较差的问题。Tsanas等^[22]采用拉格朗日乘子法求解吉布斯自由能最小化这一问题,将其成功应用于多相多反应的非理想体系中,且具备超线性收敛速度。不过,因考虑到液相的非理想性,计算过程易陷入局部最优。贾广信等^[23]则将遗传算法用于吉布斯自由能最小化的求解,构建出一套甘油与烯烃醚化反应、甘油与醇脱水反应及对应平衡系统的研究方法。该方法通过种群迭代的全局搜索机制,有效解决了传统拉格朗日乘子法易陷入局部最优的问题,且对多组分非理想体系的适应性更强。

鉴于此,本文通过热力学平衡理论计算,分析比较甲醇-乙二醇与乙醇-乙二醇两种反应体系中乙二醇醚的合成过程,以期掌握两种反应体系间的反应趋势与差异。选用Benson基团贡献法、Joback基团增量法及Rozicka-Domalski经验关联式,对两个体系内各反应组分的热力学参数开展全面估算,在20~300℃、0.1~0.7 MPa、甲醇或乙醇与乙二醇进料物质的量比为1:1~7:1的条件下,建立多相平衡计算模型,探究压力、温度、原料配比等关键参数对两种体系在转化率、选择性及相平衡等方面的影响,实现对反应体系从均相向非均相转变过程的全面考察^[24-25],为后续乙二醇醚的原料选择、工艺优化及产物定向调控提供参考依据。

1 热力学平衡模型的建立

1.1 合成路线

每个反应体系包含五种组分:一元醇(甲醇或乙醇)、乙二醇、水、乙二醇单醚(EGME)和乙二醇二醚(EGDE)。如图1所示,当R基团为甲基时,产物分别为乙二醇单甲醚(EGMME)和乙二醇二甲醚(EGDME);当R基团为乙基时,则生成

乙二醇单乙醚(EGMEE)和乙二醇二乙醚(EGDEE)。

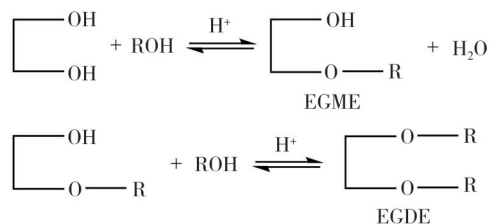


图1 乙二醇与一元醇脱水制乙二醇醚的合成路线

Fig. 1 Synthetic route of ethylene glycol ether via dehydration of ethylene glycol with monohydric alcohol

1.2 吉布斯自由能最小化原理

在给定压力与温度条件下,体系整体的吉布斯自由能可表述为

$$G = \sum_{i=1}^{N_C} \sum_{j=1}^{N_P} n_{ij} \mu_{ij}, \quad (1)$$

式中, N_C 为组分数; N_P 为相态数; n_{ij} 为*j*相中*i*组分的物质的量; μ_{ij} 为对应化学势。

该式需满足所有组分物质的量的非负约束和质量守恒

$$n_{ij} \geq 0, \quad i = 1, \dots, N_C; \quad j = 1, \dots, N_P, \quad (2)$$

$$G = \sum_{i=1}^{N_C} \sum_{j=1}^{N_P} n_{ij} \beta_{ik} = B_k, \quad i = 1, \dots, N_C; \quad j = 1, \dots, N_P, \quad (3)$$

式中: B_k 为体系第*k*种元素的总的物质的量; β_{ik} 为*i*组分的分子式中*k*元素的原子数。

式(1)中的*n*共包含10个未知量,即本文需获取的热力学平衡组成。在吉布斯自由能最小化这一目标函数的约束下,需通过体系组成与总吉布斯自由能之间的反复迭代,逐步获得真实的平衡组成。

对式(1)~式(3)进行最优化求解,最终可获得吉布斯自由能达到最小值时的平衡组成,且*G*函数的求解过程可转化为组分的化学势的计算过程。

对于涉及气液两相的非均相体系,组分总的化学势为

$$\mu_i = \mu_i^\theta(T) + RT \ln f_i, \quad (4)$$

式中: $\mu_i^\theta(T)$ 为*i*组分在温度*T*下标准状态的化学势; f_i 为*i*的逸度。

针对液体混合物体系,需要引入活度系数以弥补其非理想效应,具体表达式为

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln \alpha_i, \quad \alpha_i = \gamma_i \chi_i, \quad (5)$$

式中: $\mu_i^*(T, p)$ 为*i*在对应温度*T*和压力*p*下的化学

势; α_i 为其在混合物中的活度; γ_i 为活度系数; χ_i 则为液体组分 i 的摩尔分数。

$$\mu_i^*(T, p) = \mu_i^\theta(T) + RT \ln f_i^{l^*}, \quad (6)$$

式中: $f_i^{l^*}$ 表示在温度 T 和压力 p 下 i 的逸度。根据气液平衡准则, 当两相达到平衡时, 液相中组分 i 的逸度等于其气相逸度。纯液体组分的逸度计算公式为

$$\ln \frac{f_i^l}{f_i^{l^*}} = \frac{1}{RT} \int_{p_i^s}^p V_{m,i}^l dp, \quad (7)$$

$$\ln \frac{f_i^l}{f_i^{l^*}} = \frac{V_{m,i}^l (p - p_i^s)}{RT}, \quad (8)$$

式中: 上标 s 表示饱和状态; $V_{m,i}^l$ 为 i 的摩尔体积; p_i^s 为 i 的饱和蒸气压。

为精确计算液相摩尔体积, 基于对比态原理的修正 Rackett 方程为

$$V_m = \frac{RT_c}{p_c} = Z_R^{[1+(1-T_r)^{\omega}]}, \quad (9)$$

$$Z_R = 0.29056 - 0.8775\omega,$$

式中: T_c 为组分的临界温度; p_c 为临界压力; Z_R 为压缩因子; T_r 为对比温度; ω 为偏心因子。

描述液体组分饱和蒸气压的 Lee Kesler 方程为

$$p_r = \frac{p^s}{p_c}, \quad (10)$$

$$T_r = \frac{T}{T_c}, \quad (11)$$

$$\ln p_r^s = f^{(0)} + \omega f^{(1)}, \quad (12)$$

$$f^{(0)} = 5.92714 - \frac{6.09648}{T_r} - 1.28862 \ln T_r + 0.169347 T_r^6, \quad (13)$$

$$f^{(1)} = 15.2818 - \frac{15.2818}{T_r} - 13.4721 \ln T_r + 0.43577 T_r^6, \quad (14)$$

式中: p_r 为对比压力。

式(4)中 i 的化学势 $\mu_i^\theta(T)$ 在标准状态下为

$$\mu_i^\theta(T) = \Delta G_{f,i}^\theta. \quad (15)$$

组分 i 的 $\Delta G_{f,i}^\theta$ 计算公式为

$$\Delta G_{f,i}^\theta(T) = \Delta H_{f,i}^\theta - T \Delta S_{f,i}^\theta, \quad (16)$$

式中: $\Delta H_{f,i}^\theta$ 和 $\Delta S_{f,i}^\theta$ 分别为标准摩尔生成焓和标准摩尔生成熵。基于热力学状态函数的路径无关特性, 可通过设计等效反应路径得到。

为修正温度对计算结果的影响, 引入基尔霍夫公式

$$\Delta H_r^\theta(T) = \Delta H_r^\theta(298) + \int_{298}^T \Delta_r C_p^\theta dT, \quad (17)$$

$$\Delta S_r^\theta(T) = \Delta S_r^\theta(298) + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p^\theta}{T} dT, \quad (18)$$

式中: $\Delta_r C_p^\theta$ 代表反应体系中各反组分的比热容按其化学计量系数进行加权加和的结果。

该计算方法所涉及的关键物性参数, 包括理想气体状态下的物性参数^[26]、正常沸点下的蒸发焓^[27]、液体的比热容参数^[28]、各组分的临界参数^[29-30]及偏心因子^[31], 均基于基团贡献法^[32]进行系统估算得到。数据见表1~表3。

表1 理想气体基础物性

Tab. 1 Fundamental properties of ideal gases

组分	$\Delta H_{f,298}^\theta / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S_{m,298}^\theta / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$C_{p,g} / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$			
			A	B	C	D
甲醇	-200 970	249.03	7.27	0.132 8	-0.61×10^{-4}	1.05×10^{-8}
乙醇	-234 790	290.06	6.361	0.227 8	-1.154×10^{-4}	2.24×10^{-8}
乙二醇	-385 180	325.48	11.652	0.261 8	-1.458×10^{-4}	3.22×10^{-8}
乙二醇单甲醚	-368 020	367.43	30.952	0.259 6	-0.588×10^{-4}	-2.05×10^{-8}
乙二醇二甲醚	-350 860	409.38	50.252	0.257 4	0.282×10^{-4}	-7.32×10^{-8}
乙二醇单乙醚	-401 840	408.46	30.043	0.354 6	-1.132×10^{-4}	-0.86×10^{-8}
乙二醇二乙醚	-418 500	491.44	48.434	0.447 4	-0.806×10^{-4}	-4.94×10^{-8}

表2 正常沸点蒸发焓与液体比热容

Tab. 2 Enthalpy of vaporization and specific heat capacity of liquids at normal boiling point

组分	T_b / K	$\Delta_v H_b / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	$C_{p,l} / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$		
			A	B	C
甲醇	314.46	33 332.65	-263.870 0	1.798 0	-0.0019×10^{-3}
乙醇	337.34	37 489.59	151.787 0	-0.749 9	2.1197×10^{-3}
乙二醇	429.52	57 253.72	111.238 0	-0.007 8	0.4479×10^{-3}
乙二醇单甲醚	382.64	42 107.73	205.751 0	-0.759 0	0.0022×10^{-3}
乙二醇二甲醚	335.76	30 289.71	171.867 0	-0.074 2	0.0005×10^{-3}
乙二醇单乙醚	405.52	46 660.09	217.886 7	-0.636 8	1.9832×10^{-3}
乙二醇二乙醚	381.52	37 894.58	196.137 2	0.169 5	0.0510×10^{-3}

表 3 临界参数与偏心因子

Tab. 3 Critical constants and eccentricity factors

组分	T_c/K	p_c/Pa	$V_c/(\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	Z_c	ω
甲醇	475.494	6 696 649	0.000 110 5	0.187 175	0.514 418
乙醇	499.112	6 696 650	0.000 166 5	0.230 972	0.620 177
乙二醇	589.276	6 653 024	0.000 185 5	0.251 893	1.107 986
乙二醇单甲醚	545.530	4 883 382	0.000 240 5	0.258 935	0.695 013
乙二醇二甲醚	500.989	3 736 228	0.000 295 5	0.265 045	0.357 956
乙二醇单乙醚	568.040	4 883 382	0.000 296 5	0.269 241	0.805 236
乙二醇二乙醚	546.815 7	3 736 228	0.000 407 5	0.268 230	0.549 258

其中理想气体等压热容采用 Joback 基团贡献法估算,其温度关联式可表示为

$$C_{p,g} = A + BT + CT^2 + DT^3, \quad (19)$$

式中: T 为热力学温度,单位为 K,适用范围为 298~1 000 K; A 、 B 、 C 、 D 为组分特定的系数,其值由基团贡献法计算得到,各组分对应的系数见表 1。

正常沸点 T_b 是估算蒸发焓及临界参数的基础数据。本文采用 Joback 基团贡献法估算各组分的正常沸点。估算值见表 2。

液体比热容采用 Rozicka-Domalski 基团贡献法估算,其温度关联式可表示为

$$C_{p,l} = A + BT + CT^2, \quad (20)$$

式中: T 为热力学温度,单位为 K,适用范围为 298~1 000 K; A 、 B 、 C 为组分特定的系数,其值由基团贡献法计算得到,各组分对应的系数见表 2。

1.3 液相 UNIFAC 模型的导入

在甲醇-乙二醇与乙醇-乙二醇两个脱水反应体系中,气液两相平衡的准确描述需要充分考虑液相的非理想性。由于各组分在液相中形成非理想混合物,其化学势的计算需要引入活度 α_i 和活度系数 γ_i 来进行修正。UNIFAC 模型采用基团贡献法预测混合物的液相活度系数,其核心在于将各组分的总活度系数分解为组合作用与剩余作用两个部分

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{(C)} + \ln \gamma_i^{(R)}, \quad (21)$$

式中: $\ln \gamma_i^{(R)}$ 为剩余项; $\ln \gamma_i^{(C)}$ 为组合项。具体计算为

$$\ln \gamma_i^{(C)} = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j, \quad (22)$$

$$l_j = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1), z = 10, \quad (23)$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j}, \quad (24)$$

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j}, \quad (25)$$

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k, \quad (26)$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k, \quad (27)$$

式中: i 和 j 为组分; k 为基团; ϕ_i 和 θ_i 分别为组分 i 的体积和面积分数; r_i 和 q_i 分别为组分 i 的体积参数和面积参数; R_k 和 Q_k 分别为对应基团 k 的体积参数和面积参数; $v_k^{(i)}$ 为组分 i 中所含基团 k 的数目。其中,甲醇-乙二醇与乙醇-乙二醇脱水的反应体系中涉及的基团体积参数 R_k 和面积参数 Q_k 如表 4 所示。

表 4 UNIFAC 法的基团体积参数与基团面积参数

Tab. 4 Group volume parameters and group 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 ₂ O	0.918 3	0.780
H ₂ O	0.920 0	1.400
CH ₃ OH	1.431 1	1.432

剩余项中的活度系数具体表达式为

$$\ln \gamma_i^{(R)} = \sum_k v_k^{(i)} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}], \quad (28)$$

式中: Γ_k 为溶液中基团 k 的剩余活度系数; $\Gamma_k^{(i)}$ 为纯组分 i 中基团 k 的剩余活度系数。其计算方式为

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{mk}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nk}} \right], \quad (29)$$

$$\ln \Gamma_k^{(i)} = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m^{(i)} \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m^{(i)} \Psi_{mk}}{\sum_n \theta_n^{(i)} \Psi_{nk}} \right], \quad (30)$$

其中,参数 Ψ_{mn} 由相互作用参数 α_{mn} 决定,即

$$\Psi_{mn} = \exp \left(-\frac{\alpha_{mn}}{T} \right). \quad (31)$$

需注意,UNIFAC 模型中任意两个基团间有一对非对称参数 α_{mn} 和 α_{nm} ,且 $\alpha_{mn} \neq \alpha_{nm}$ 。甲醇-乙二醇与乙醇-乙二醇两个体系的脱水反应中,各基

团间具体的相互作用参数 α_{mn} 如表 5 所示。

表 5 UNIFAC 法的基团交互作用参数

Tab. 5 Group interaction parameters of UNIFAC method

基团	CH ₂	CH ₃	OH	CH ₂ O	H ₂ O	CH ₃ OH
CH ₂	0	0	986.5	251.5	1 318	697.2
CH ₃	0	0	986.5	251.5	1 318	697.2
OH	156.4	156.4	0	28.06	353.5	-137.1
CH ₂ O	83.36	83.36	237.7	0	-314.7	238.4
H ₂ O	300	300	-229.1	540.5	0	289.6
CH ₃ OH	16.51	16.51	249.1	-128.6	-181	0

1.4 遗传算法

遗传算法^[33-35]是一类以效仿生物进化中的自然选择与遗传变异为机制,构建基于种群迭代的全局搜索框架,以寻找全局最优解的方法。计算流程包括基因编码,种群初始化,适应度评估,以及选择、交叉、变异算子操作和终止条件判定这五个核心环节。反应模型的终止运算规则为:当

热力学计算模型的运行状态符合下述两个条件之一时,模型将终止运算并输出最终结果。

1) 迭代次数限定:依据醇与乙二醇的进料物质的量比(a/b)设定最大迭代次数(Gene):若 a/b 处于0~7范围内, Gene 设为4 000;若 a/b 在7~8之间, Gene 调整为5 000;当 a/b 为8~9时, Gene 定为6 000;若 a/b 处于9~10区间, Gene 则设为7 000。

2) 迟滞代数判定:当模型经过多轮迭代后,种群进化状态趋于稳定,此时对应的连续迭代次数称为迟滞代数,该值设定为50。

在遗传算法的基础上,本文针对甲醇-乙二醇与乙醇-乙二醇脱水反应热力学平衡的复杂体系,结合 UNIFAC 模型对液相活度系数的实时计算需求,构建了基于吉布斯自由能最小化原理与 UNIFAC 模型的遗传算法,其实施流程如图 2 所示。本文所有计算均基于自主开发的程序完成。

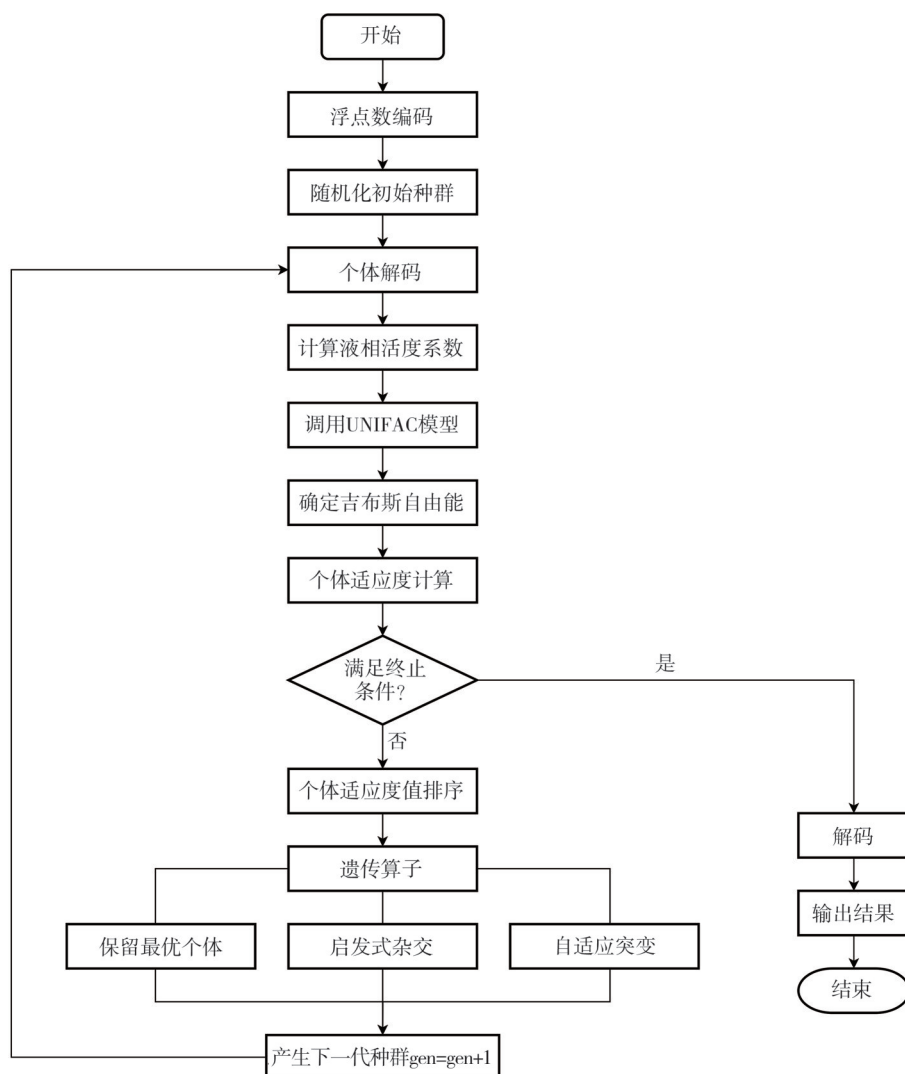


图 2 基于 UNIFAC 与吉布斯自由能最小化的遗传算法流程图

Fig. 2 Flow chart of genetic algorithm based on UNIFAC and Gibbs free energy minimization

1.5 计算公式

$$\text{原料转化率} = \frac{\text{转化的原料物质的量}}{\text{起始的原料物质的量}} \times 100\%, \quad (32)$$

$$\text{产物选择性} = \frac{\text{生成产物物质的量}}{\text{反应乙二醇物质的量}} \times 100\%, \quad (33)$$

$$\text{体系中组分 } i \text{ 的平衡含量} = \frac{\text{组分 } i \text{ 物质的量}}{\text{体系中全部组分物质的量}} \times 100\%。 \quad (34)$$

2 结果与讨论

固定乙二醇进料量为 100 mol, 设置甲醇或乙醇与乙二醇的初始物质的量比为 1:1~7:1 之间, 控制温度为 20~300 °C、压力为 0.1~0.7 MPa。

2.1 温度对反应的影响

2.1.1 反应物平衡转化率与产物平衡选择性

在压力为 0.3 MPa、乙二醇为 100 mol、甲醇与乙醇均为 400 mol 的进料条件下, 甲醇-乙二醇体系和乙醇-乙二醇体系中的平衡转化率和选择性受温度的影响如图 3 所示。

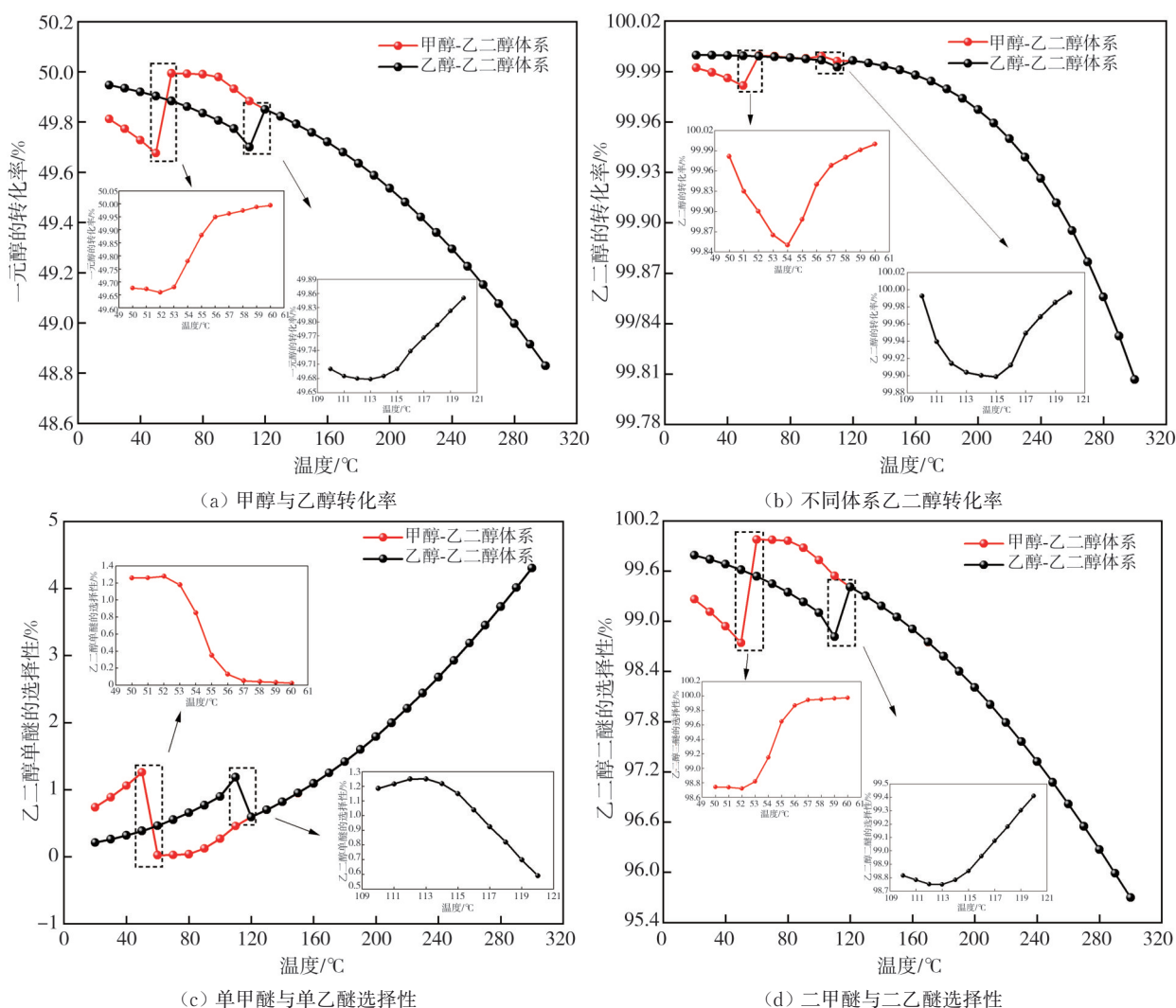


图 3 平衡转化率或产物选择性对比(0.3 MPa)

Fig. 3 Comparison of equilibrium conversions or product selectivities(0.3 MPa)

图 3 表明, 甲醇-乙二醇体系与乙醇-乙二醇体系的原料转化率及产物选择性变化趋势呈现一致性: 甲醇或乙醇转化率、乙二醇二醚选择性均呈“先降低-再升高-再降低”的 N 型曲线特征, 而

乙二醇单醚选择性则对应呈现“先升高-再降低-再升高”的反 N 型趋势(其中, 甲醇-乙二醇体系的二醚为 EGDME, 单醚为 EGMME; 乙醇-乙二醇体系的二醚为 EGDEE, 单醚为 EGMEE)。值得注

意的是,两类体系的特征拐点温度存在显著差异。为清晰对比,对拐点温度附近的数据进行加密与放大处理,结果显示乙醇-乙二醇体系各指标拐点温度存在细微差异:乙二醇转化率的拐点温度为115℃,乙醇转化率、乙二醇单乙醚选择性、乙二醇二乙醚选择性的拐点温度均为113℃;甲醇-乙二醇体系中,乙二醇转化率的拐点温度为54℃,甲醇转化率、乙二醇单甲醚选择性、乙二醇二甲醚选择性的拐点温度均为52℃。整体来看,甲醇-乙二醇体系各指标拐点温度较乙醇-乙二醇体系低约60℃。究其原因可能是甲醇的甲基空间构型更紧凑,与乙二醇的 α -羟基结合时引发的熵减幅度更小,在更低温度下即达到单醚转变成二醚的热力学平衡切换条件。同时,甲醇(64.7℃)较乙醇(78.3℃)有更低的沸点,使其相态转变与平衡移动对温度变化的响应更为敏感,从而在更低温度下出现显著的选择性与转化率拐点。而两类体系中乙二醇转化率拐点略高于其他指标,可能是因为乙二醇含两个羟基,与醇形成的氢键作用更强,乙二醇与甲醇形成的氢键键能高于甲醇与甲醇,乙二醇与乙醇氢键键能高于乙醇与乙醇,需要更高的温度来破坏或削弱这些氢键作用,从而促进反应物分子的活化与转化,最终导致其拐点温度小幅偏移。

当温度大于120℃时,两体系的转化率与选择性曲线趋于重合,分析可能是以下原因导致:相态统一化为气相,两者的气相逸度系数趋近于理想气体行为,物质挥发性差异对热力学平衡的影响被“高温均相化”消除;同时根据 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$,高温下 $T\Delta S$ 项占据主导地位,反应方向由熵效应决定。由于两反应的分子数变化相同,且甲醇与乙醇的烷基链差异对气相熵变的影响有限,因此两体系的 ΔS 接近,导致 ΔG 趋同,平衡常数 K 必然趋近。这一现象本质上是高温热力学条件下,物质特性差异被热运动能量“平均化”的结果。

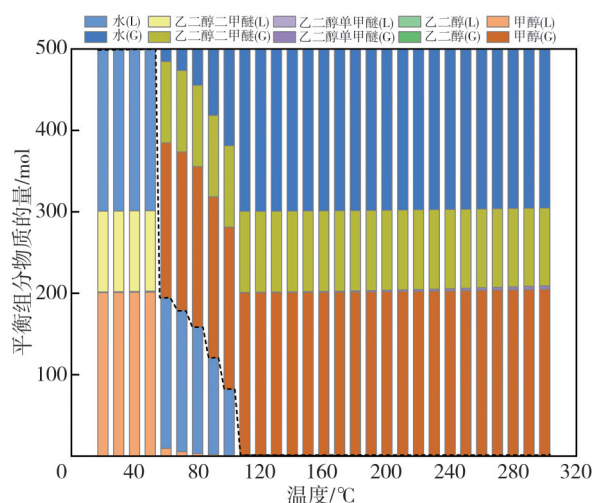
2.1.2 气液相平衡的组成分布特性

在压力为0.3 MPa、乙二醇为100 mol、甲醇与乙醇均为400 mol的进料条件下,温度对气液两相平衡组成分布的影响如图4所示。

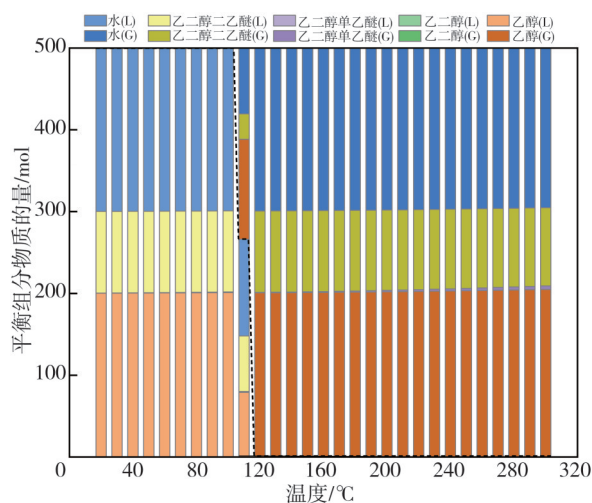
图4表明,两个体系气液相平衡组成沿温度梯度呈现显著差异:图中黑色虚线为气液相的分界线,虚线右侧为气相区,左侧为液相区。

在压力为0.3 MPa,乙二醇为100 mol,甲醇与乙醇均为400 mol的条件下,两个体系的非均相

温度区间存在明显差异:甲醇-乙二醇体系为50~110℃,乙醇-乙二醇体系则为100~120℃。这主要是因为甲醇的沸点低于乙醇,较低的沸点使得甲醇在相对低温时就能大量汽化,促使体系更早地进入气液共存的非均相状态,呈现“低起点、宽范围”的非均相特征。而乙醇因高沸点及分子间更强的氢键作用,液相稳定性更高,需要更高温度才能克服分子间作用力实现汽化,导致非均相区起始温度滞后,最终体现为非均相温度区间的“高起点、窄范围”。



(a) 0.3 MPa下甲醇-乙二醇气液平衡分布



(b) 0.3 MPa下乙醇-乙二醇气液平衡分布

图4 气液相平衡组成对比(0.3 MPa)

Fig. 4 Comparison of equilibrium compositions of gas phase and liquid phase(0.3 MPa)

在液相主导区间,甲醇-乙二醇体系主要由反应产生的水、少量二甲醚和未反应完的甲醇构成;乙醇-乙二醇体系液相主体包括水、目标产物二乙醚、残余乙醇及痕量单乙醚。非均相区间,

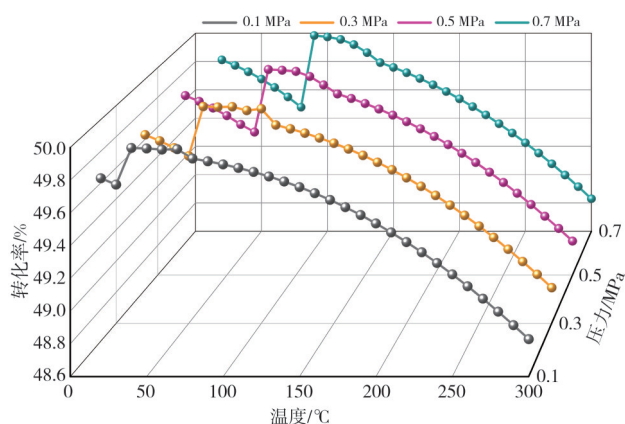
甲醇-乙二醇体系液相中的水逐渐转移到气相中, 甲醇、二甲醚全部转移到气相中, 液相成分逐渐变少; 乙醇-乙二醇体系在相同区间内气液两相组成比例较为接近。气相区间, 两体系中未反应的甲醇或乙醇浓度随温度的升高稍有增加, 与图 3 中转化率随温度升高而下降的趋势一致, 未反应的乙醇因转化率降低而在气相中积累。单甲醚和单乙醚的含量随温度升高虽然呈递增趋势, 但其在整个温度范围内的摩尔占比始终显著低于其他

组分, 可能是由于乙二醇单醚与一元醇脱水生成二醚的第二步反应路径的活化能垒较高所致, 表明该反应路径在热力学上更倾向于生成二醚。

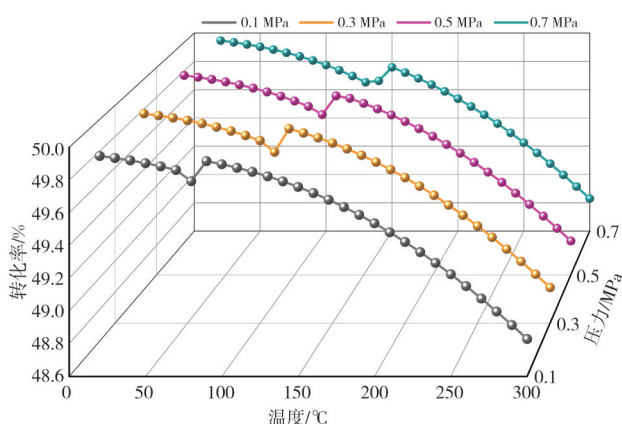
2.2 压力对反应的影响

2.2.1 压力对两种体系反应平衡的作用规律

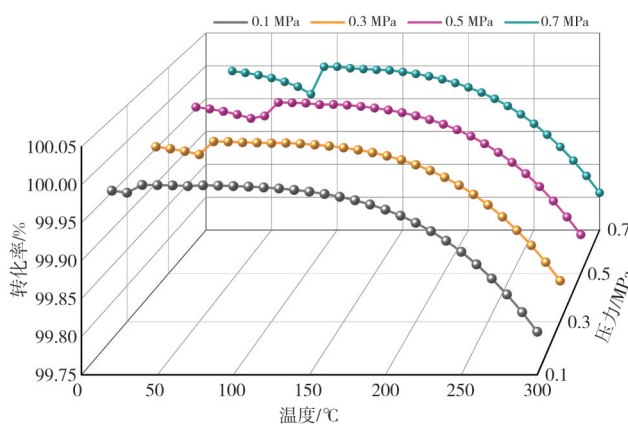
温度在 20~300 °C 范围内, 乙二醇为 100 mol、甲醇与乙醇均为 400 mol 的条件下, 两个体系的平衡转化率和选择性受压力的影响如图 5 所示。



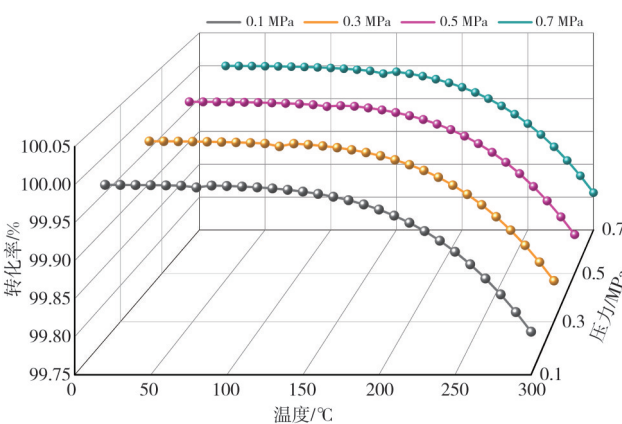
(a) 甲醇的转化率



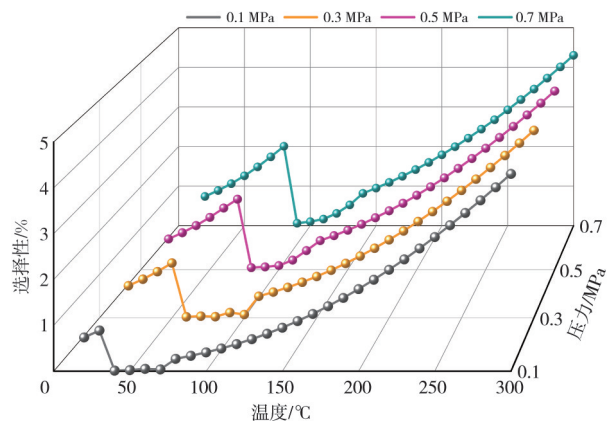
(b) 乙醇的转化率



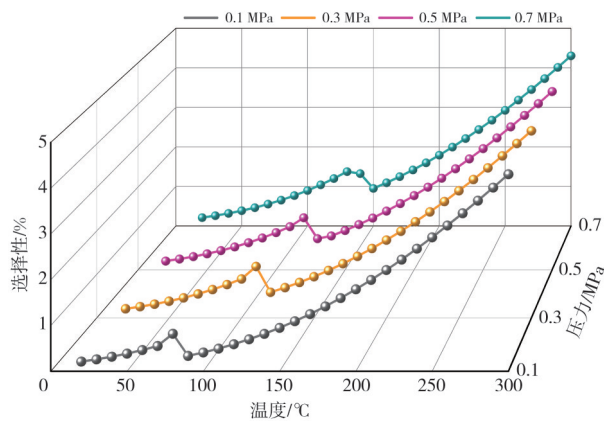
(c) 甲醇-乙二醇中乙二醇转化率



(d) 乙醇-乙二醇中乙二醇转化率



(e) 乙二醇单甲醚的选择性



(f) 乙二醇单乙醚的选择性

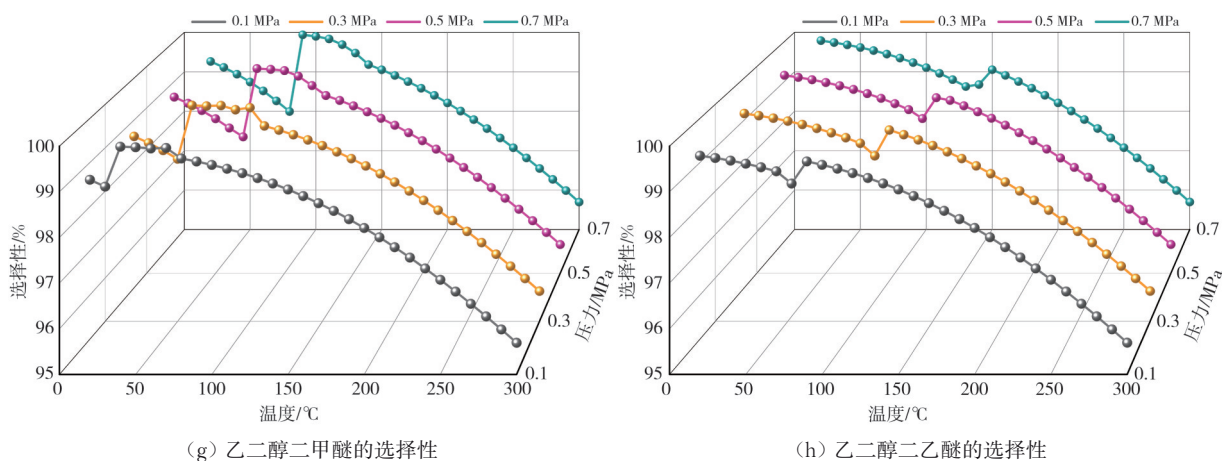


图5 不同压力下平衡转化率或产物选择性的对比

Fig. 5 Comparison of equilibrium conversions or product selectivities under different pressures

图5表明,在0.1~0.7 MPa压力范围内,两个体系的转化率和选择性整体趋势没有明显变化。但随着压力升高,转化率曲线的拐点所对应的温度显著升高,甲醇-乙二醇体系从30℃上升至80℃,乙醇-乙二醇体系从80℃上升至140℃,而拐点处的平衡转化率及选择性数值则相应降低,但变化不大。乙二醇单醚和乙二醇二醚选择性的变化趋势与之相同。当温度升高到150℃以上时,压力的变化对反应体系没有影响。这一现象可能是因为压力升高导致抑制体系汽化,使气液共存的非均相区间向高温区偏移,一方面改变了气液传质环境,另一方面相变吸热对放热反应平衡逆向移动的局部补偿效应范围随之偏移,共同导致拐点温度升高。其中甲醇-乙二醇体系拐点温度升幅(50℃)小于乙醇-乙二醇体系(60℃),与甲醇沸点更低、受压力影响的汽化抑制程度相对较弱有关。当温度超过150℃时,两体系均已完全进入气相(远超甲醇、乙醇的临界汽化温度),相态不再受压力影响,故压力变化对反应无显著作用。热力学平衡计算结果表明,在所考察的全温度与压力区间内,甲醇-乙二醇体系中,甲醇和乙二醇的最高平衡转化率分别为49.99%和99.99%,单甲醚和二甲醚的最高选择性分别为4.30%和99.98%;乙醇-乙二醇体系中,乙醇和乙二醇的最高平衡转化率分别为49.95%和99.99%,单乙醚和二乙醚的最高选择性分别为4.30%和99.79%。

上述结果表明,压力主要通过影响相态转变的温度区间,间接作用于反应平衡,而对反应物的最终转化率和产物选择性的绝对值影响相对有限,与这两种体系作为等分子数反应的热力学特征一致。

2.2.2 压力对两种体系相平衡的作用规律

温度在20~300℃范围内,乙二醇为100 mol、甲醇与乙醇均为400 mol的条件下,压力对气液两相平衡组成分布的影响如图6所示。由于0.3 MPa压力条件下的气液相平衡组成分布已在图4呈现,而图6(a)和图6(b)与图6(c)和图6(d)分别对应0.1 MPa和0.7 MPa压力条件下两个体系平衡组成分布,通过选取低(0.1 MPa)、中(0.3 MPa)、高(0.7 MPa)三组具有代表性的压力进行对比分析,旨在揭示压力对气液两相组分分配及相态转变规律的影响机制。

对比图4(a)和图4(b)与图6可见,两体系中各组分在气液两相的分配呈现规律性分布:随着温度升高,两体系相态均由液相主导逐步转变为气相主导,但相变临界温度及非均相区间的组成分布随压力变化呈现规律性差异。甲醇-乙二醇体系在0.1 MPa条件下,于30℃进入气液共存的非均相状态,低于该温度时呈全液相,高于80℃则完全转变为气相;而0.3 MPa和0.7 MPa条件下的非均相区间分别为50~110℃和80~140℃。乙醇-乙二醇体系在0.1 MPa条件下,于70℃进入气液共存的非均相状态,低于该温度时呈全液相,高于90℃则完全转变为气相;而0.3 MPa和0.7 MPa条件下的非均相区间分别为70~90℃和130~150℃,清晰显示压力升高使得体系泡点温度显著提升,非均相区间向高温区偏移。这一现象与贾广信等^[23]在研究甘油经醇脱水制叔丁基甘油醚时的结论一致,其指出“提升压力可使醇类脱水体系的非均相区间由0.1 MPa时的80~220℃向右平移至0.7 MPa条件下的140~300℃”,与本文中两个反应体系非均相区间随压力升高向高温偏移的规律完全吻合。

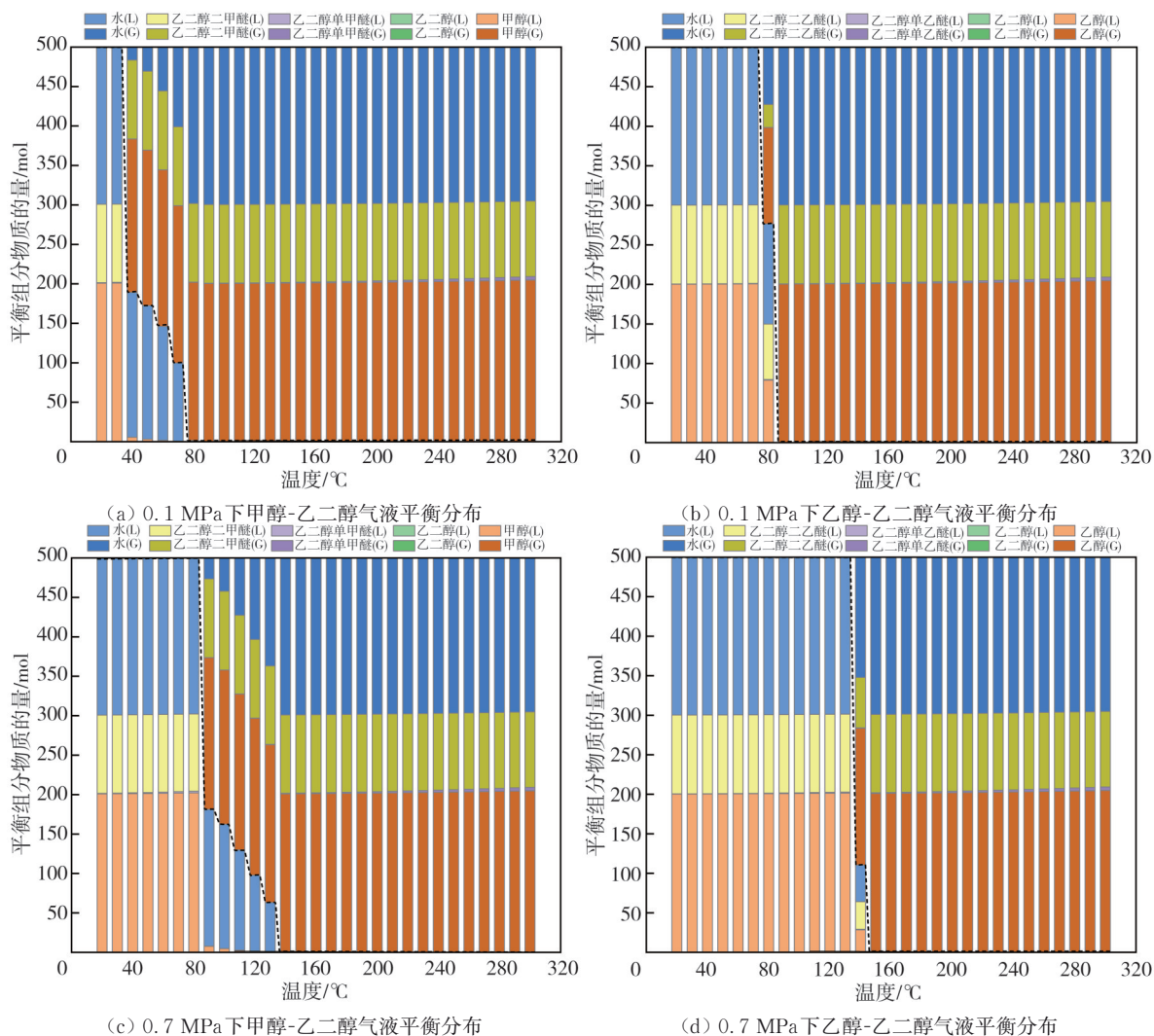


图6 不同压力下气液相平衡组成对比(0.1 MPa和0.7 MPa)

Fig. 6 Comparison of equilibrium compositions of gas phase and liquid phase under different pressures (0.1 MPa and 0.7 MPa)

进一步分析非均相段组成发现,随着压力增大(0.1 MPa到0.7 MPa),甲醇-乙二醇体系气液共存的温度范围有所变宽,这与张叶等^[24]在研究甘油与烯醇醚化过程中提出的结论一致:“当压力从0.1 MPa上升至0.7 MPa时,气液共存状态的温度区间会在一定程度上变宽”,可能由于甲醇蒸气压对压力敏感性更强,高压下甲醇液相溶解度增幅显著,使气液平衡温度区间拓宽,而乙醇蒸气压对压力响应较弱,其气液共存的温度范围不变,同时,高压打破原气液平衡,液相中乙醇、水及二乙醚的活度降低,气相中对应组分逸度升高,推动组分从液相向气相迁移,使气液两相重新建立平衡。

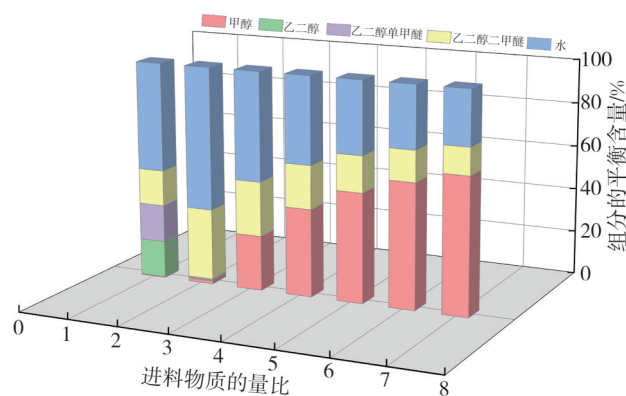
2.3 进料物质的量比对反应的影响

在压力为0.3 MPa、温度为80 °C、甲醇或乙醇与乙二醇进料物质的量比为1:1~7:1的条件

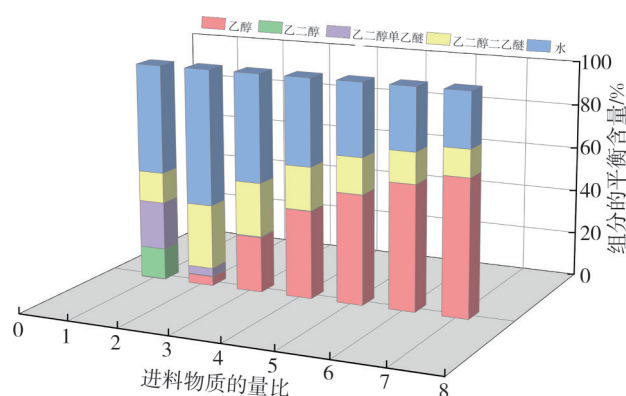
下,进料物质的量比对各组分平衡摩尔组成的影响如图7所示。

图7表明,随着进料物质的量比的增加,两个体系中未转化的乙二醇和单醚的平衡含量均呈现显著下降趋势。当一元醇与乙二醇进料物质的量比为2:1时,甲醇-乙二醇体系中的单醚含量明显低于乙醇-乙二醇体系,可能是由于甲醇空间位阻更小,与单醚的第二步脱水反应平衡常数更高,单醚转化更彻底。当进料物质的量比超过2:1时,两个体系均主要由一元醇、目标产物二醚及反应生成水构成,单醚仅以痕量存在。从热力学平衡角度分析,一元醇作为过量反应物,其浓度升高可通过勒夏特列原理驱动反应平衡向生成二醚的方向移动,从而促进乙二醇的深度转化。在理想状态下,一元醇与乙二醇进料物质的量比为2:1时,体系达到化学计量比平衡状态,当超过该比例后,乙醇过量效应进一步凸显,乙二醇转化

率随进料物质的量比增加持续提升,二醚选择性从95%逐步提升,并趋近于热力学极限选择性(>99%)。这一现象表明,在保证一元醇适度过量的条件下(进料物质的量比 $\geq 2:1$),反应路径高度倾向于生成二醚,为工业化生产中通过调节原料配比优化产物分布提供了理论依据。



(a) 甲醇-乙二醇的平衡摩尔组成



(b) 乙醇-乙二醇的平衡摩尔组成

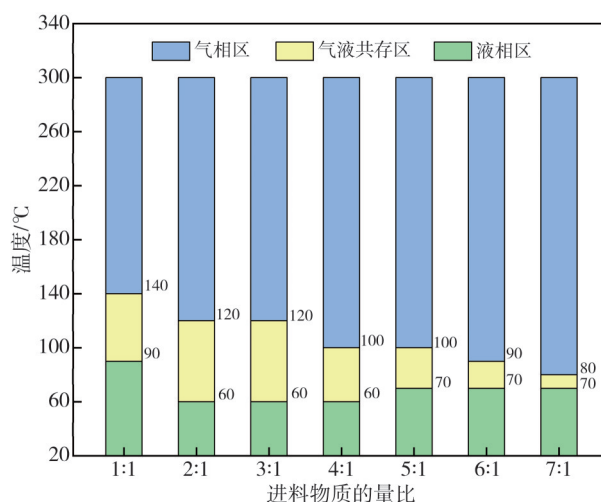
图7 不同进料物质的量比下各组分的平衡摩尔组成对比(0.3 MPa)

Fig. 7 Comparison of equilibrium molar compositions of each component under different feed molar ratios(0.3 MPa)

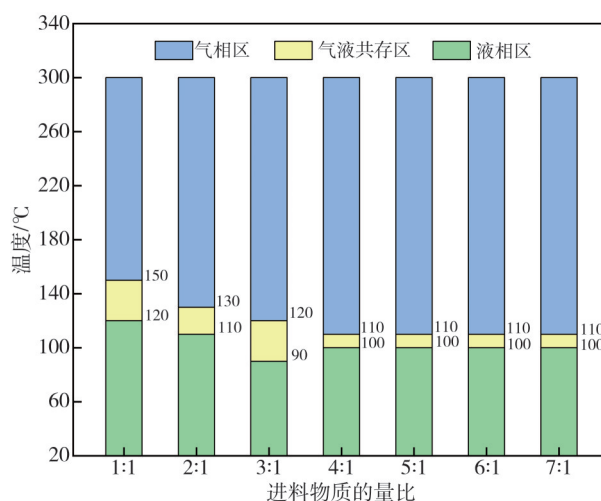
在压力为0.3 MPa,温度为20~300℃下,甲醇或乙醇与乙二醇进料物质的量比为1:1~7:1的条件下,进料物质的量比对反应体系中相态温度区间的影响如图8所示。

图8表明,随着进料物质的量比的升高,两体系气相温度区间逐渐展宽,且体系完全转化为气相的临界温度显著降低,当进料物质的量比从1:1增至7:1时,甲醇-乙二醇体系从最初的140℃降低到80℃,乙醇-乙二醇体系则从150℃降至110℃,因一元醇为低沸点组分,其占比增加使体系总蒸气压提升,在更低温度下即可满足汽化所需的压力条件,使体系更容易发生气相转变,即

降低了整体汽化临界温度。



(a) 甲醇-乙二醇的相态温度区间



(b) 乙醇-乙二醇的相态温度区间

图8 不同进料物质的量比下相态温度区间对比(0.3 MPa)

Fig. 8 Comparison of phase temperature range under different feed molar ratios(0.3 MPa)

从非均相温度区间的演变特征来看:甲醇-乙二醇体系进料物质的量比 $\leq 2:1$ 时,醇占比上升但重组分(乙二醇)仍占一定比例,组分蒸气压差异扩大,温度范围变宽,由50℃增加到60℃;进料物质的量比 $> 2:1$ 后,甲醇过量,体系挥发性趋同,区间收窄。乙醇-乙二醇体系进料物质的量比 $< 2:1$ 时,高浓度的乙二醇导致分子间氢键作用增强,强氢键网络束缚乙二醇分子,使其难以汽化;同时,轻组分(乙醇、水)也因与乙二醇的氢键作用而部分滞留于液相,体系只能在较窄的温度范围内维持气液平衡,非均相区间显著收窄。进料物质的量比为2:1~3:1时,反应物与产物蒸气压差异达到平衡,自由度增加,区间扩至30℃;

进料物质的量比 $>3:1$ 时,乙醇主导,体系蒸气压对温度敏感,相态转变自由度低,区间收窄至 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时稳定。

两个体系的液相温度区间的变化都呈现先减后增的非线性特征:甲醇-乙二醇体系上限从进料物质的量比为 $1:1$ 时的 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 降至 $2:1$ 时的 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$,随后在 $5:1$ 及更高比例时回升并稳定在 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$;乙醇-乙二醇体系从进料物质的量比为 $1:1$ 时的 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 降至 $3:1$ 时的 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$,随后在 $4:1$ 及更高比例时回升并稳定在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。这一现象与一元醇作为低沸点组分的比例变化直接相关,低进料物质的量比时,高浓度乙二醇提升了液相整体沸点;随着一元醇比例增加,低沸点组分主导液相性质,使液相存在的温度上限降低;而当一元醇过量到一定程度,液相组成趋于稳定,温度上限也不再显著变化。

上述相态温度区间的进料物质的量比依赖性,本质上源于混合物挥发性的协同效应:一元醇的低沸点特性通过物理稀释作用降低了体系的泡点温度,而乙二醇的高沸点属性在低比例时,对液相稳定性形成支撑。该规律为通过调节原料配比控制反应相态、优化传热传质过程提供了关键的热力学依据。

3 结 论

本文基于改进遗传算法的吉布斯自由能最小化模型、结合 UNIFAC 模型修正液相非理想性,对甲醇-乙二醇与乙醇-乙二醇脱水生成乙二醇醚的热力学计算,得到如下结论:

1) 两体系的一元醇和乙二醇转化率、二醚选择性均随温度升高呈“先降再升再降”的 N 型趋势,单醚选择性呈反 N 型趋势,但甲醇-乙二醇体系的特征拐点温度($50\text{ }^{\circ}\text{C}$)较乙醇-乙二醇体系($110\text{ }^{\circ}\text{C}$)降低了 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$,归因于甲醇分子空间位阻更小,单醚向二醚转化的熵减幅度更低,且甲醇沸点更低,相态与平衡对温度更敏感;高温($>120\text{ }^{\circ}\text{C}$)下,两体系均转变为均相气相,气相逸度系数趋近理想行为,烷基差异对熵变的影响被热运动“平均化”,平衡常数趋同,转化率与选择性曲线重合。

2) 压力对反应转化率和平衡选择性的影响微弱,但显著提升了体系泡点温度。从 0.1 MPa 增至 0.7 MPa 时,两体系非均相区间向高温偏移(甲

醇-乙二醇体系从 $30\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 移至 $80\sim 140\text{ }^{\circ}\text{C}$,乙醇-乙二醇体系从 $70\sim 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 移至 $130\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$)。其中,甲醇-乙二醇体系气液共存温度范围随压力升高变宽,乙醇-乙二醇体系因蒸气压响应弱,非均相区间宽度基本不变。

3) 随着甲醇或乙醇与乙二醇进料物质的量比从 $1:1$ 增至 $7:1$,两体系均主要由醇、目标产物二醚及反应生成水构成,单醚仅以痕量存在。进料物质的量比还调控相态温度区间,一元醇占比升高使体系总蒸气压提升,气相化临界温度降低,甲醇-乙二醇体系从 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 降至 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$,乙醇-乙二醇体系从 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 降至 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

利益冲突声明/Conflict of Interests

所有作者声明不存在利益冲突。

All authors declare no relevant conflict of interests.

参考文献:

- [1] YANG Q, FAN Y, LIU C, et al. A promising alternative potential solution for sustainable and economical development of coal to ethylene glycol industry: Dimethyl oxalate to methyl glycolate process [J]. Energy, 2023, 277: 127668.
- [2] ZHOU Y, XU Z, ZHANG J, et al. Development and techno-economic evaluation of coal to ethylene glycol process and Allam power cycle and carbon capture and storage and integration process[J]. Fuel, 2023, 332: 126121.
- [3] CHU G Y, FAN Y J, ZHANG D W, et al. A highly efficient and environmentally friendly approach for in-situ utilization of CO_2 from coal to ethylene glycol plant [J]. Energy, 2022, 256: 124711.
- [4] 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]. Techno-Economics in Petrochemicals, 2024, 40(2): 19-23. (in Chinese)
- [5] 叶凡平, 彭静娜, Romaric Spencer, 等. 乙二醇醚的合成技术及催化剂研究进展[J]. 应用化工, 2023, 52(7): 2133-2139.
YE Fanping, PENG Jingna, SPENCER R, et al. Synthesis technology and catalyst research progress of ethylene glycol ethers[J]. Applied Chemical Industry, 2023, 52(7): 2133-2139. (in Chinese)
- [6] 卢士尧. (多)乙二醇醚化制备乙二醇醚技术研究进展[J]. 精细与专用化学品, 2025, 33(4): 46-49, 53.

- LU Shiyao. Research progress on the preparation technology of ethylene glycol ethers via (poly)ethylene glycol etherification [J]. *Fine and Specialty Chemicals*, 2025, 33(4): 46-49, 53. (in Chinese)
- [7] GÓMEZ-CUENCA F, GÓMEZ-MARÍN M, FOLGUERAS-DÍAZ M B. Effects of ethylene glycol ethers on diesel fuel properties and emissions in a diesel engine [J]. *Energy Conversion and Management*, 2011, 52(8/9): 3027-3033.
- [8] KOLAKOTI A. Effect of Di-Oxyethylene-Ether additive on the combustion, performance and emission characteristics in a diesel engine fuelled with neat Palm Kernel Methyl Ester [J]. *International Journal of Ambient Energy*, 2022, 43(1): 8602-8612.
- [9] 王起超. 乙氧基化反应选择性催化合成乙二醇单丁醚[D]. 大连: 大连理工大学, 2016.
- [10] 王海波, 孙万付, 勾连科, 等. 一种由乙烯制取乙二醇单醚的方法: CN102452908B[P]. 2014-04-02.
- [11] BEHBAHANI F K, HERAVI M M, OSKOOIE H A. Ferric perchlorate as an efficient and useful catalyst for the selective benzylation and methylation of alcohols with benzyl chloride and methyl iodide [J]. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*, 2009, 140(2): 181-184.
- [12] BARTLEY W J. Hydrogenolysis process for the production of monoethylene glycol monomethyl ether, monoethylene glycol and ethanol: US4661643[P]. 1987-04-28.
- [13] 孔祥鹏, 游新明, 元培红, 等. 助剂对于 Cu/ZnO 催化剂结构特征及催化草酸二甲酯加氢合成乙二醇反应性能的影响[J]. *燃料化学学报(中英文)*, 2023, 51(6): 794-803.
- KONG Xiangpeng, YOU Xinming, YUAN Peihong, et al. Influence of dopants on the structure and catalytic features of the Cu/ZnO catalyst for dimethyl oxalate hydrogenation to ethylene glycol [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2023, 51(6): 794-803. (in Chinese)
- [14] YU W, LU F, HUANG Q, et al. Selective synthesis of dimethoxyethane via directly catalytic etherification of crude ethylene glycol [J]. *Green Chemistry*, 2017, 19(14): 3327-3333.
- [15] 张栋, 李刚森, 章亚东. 由乙醇和乙二醇直接法合成乙二醇单乙醚[J]. *高校化学工程学报*, 2014, 28(5): 1091-1096.
- ZHANG Dong, LI Gangsen, ZHANG Yadong. Synthesizing ethylene glycol monoethyl ether directly from ethanol and ethylene glycol [J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2014, 28(5): 1091-1096. (in Chinese)
- [16] 李刚森. 由乙二醇直接法制备乙二醇单(双)乙醚关键技术研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2017.
- [17] 吕捷, 贾广信, 张叶, 等. 乙二醇与甲醇脱水的非均相热力学平衡分析[J]. *中北大学学报(自然科学版)*, 2023, 44(6): 654-661.
- LÜ Jie, JIA Guangxin, ZHANG Ye, et al. Heterogeneous thermodynamic equilibrium analysis of the dehydration of ethylene glycol with methanol to ethylene glycol methyl ether [J]. *Journal of North University of China (Natural Science Edition)*, 2023, 44(6): 654-661. (in Chinese)
- [18] JIA G, HE B, MA W, et al. Thermodynamic analysis based on simultaneous chemical and phase equilibrium for dehydration of glycerol with methanol [J]. *Energy*, 2019, 188: 116021.
- [19] MAO W, WANG X, WANG H, et al. Thermodynamic and kinetic study of tert-amyl methyl ether (TAME) synthesis [J]. *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*, 2008, 47(5): 761-769.
- [20] 李飞飞. 甘油和乙醇制备复合甘油醚反应过程的研究[D]. 太原: 中北大学, 2016.
- [21] VOLL F A P, DA SILVA C, ROSSI C C R S, et al. Thermodynamic analysis of fatty acid esterification for fatty acid alkyl esters production [J]. *Biomass & Bioenergy*, 2011, 35(2): 781-788.
- [22] TSANAS C, STENBY E H, YAN W. Calculation of simultaneous chemical and phase equilibrium by the method of Lagrange multipliers [J]. *Chemical Engineering Science*, 2017, 174: 112-126.
- [23] 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. (in Chinese)
- [24] 张叶, 贾广信, 吕捷, 等. 甘油与烯烃醚化的非均相反应热力学研究[J]. *中北大学学报(自然科学版)*, 2023, 44(2): 154-161.
- ZHANG Ye, JIA Guangxin, LÜ Jie, et al. Thermodynamic study of heterogeneous reaction for etherification of glycerol and olefin [J]. *Journal of North University of China (Natural Science Edition)*, 2023, 44(2): 154-161. (in Chinese)

- [25] JIA G, HE 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): e17610.
- [26] CONSTANTINOU L, GANI R. New group contribution method for estimating properties of pure compounds [J]. *AIChE Journal*, 1994, 40(10): 1697-1710.
- [27] WATSON K M. Thermodynamics of the liquid state [J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1943, 35(4): 398-406.
- [28] ZÁBRANSKÝ M, RŮŽIČKA V Jr. Estimation of the heat capacities of organic liquids as a function of temperature using group additivity: an amendment[J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2004, 33(4): 1071-1081.
- [29] LEE B I, KESLER M G. A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states [J]. *AIChE Journal*, 1975, 21(3): 510-527.
- [30] CHEN D H, DINIVAH M V, JENG C Y. New acentric factor correlation based on the Antoine equation [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1993, 32(1): 241-244.
- [31] WANG J, KABADI V N. Generalized method for prediction of saturated liquid volumes using Van der Waals volumes [J]. *AIChE Journal*, 1996, 42(2): 595-598.
- [32] JOBACK K G, REID R C. Estimation of pure-component properties from group-contributions [J]. *Chemical Engineering Communications*, 1987, 57(1/2/3/4/5/6): 233-243.
- [33] HOFFMANN A. EOS lumping optimization using a genetic algorithm and a tabu search [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2019, 174: 495-513.
- [34] JONES G, WILLETT P, GLEN R C, et al. Development and validation of a genetic algorithm for flexible docking[J]. *Journal of Molecular Biology*, 1997, 267(3): 727-748.
- [35] RUDOLPH G. Convergence analysis of canonical genetic algorithms[J]. *IEEE Transactions on Neural Networks*, 1994, 5(1): 96-101.