

分类号: TQ13
学号: 20222007105

密级: 公开
单位代码: 10759

石河子大学

硕士学位论文

碱金属碳酸盐对草酸二甲酯脱羧反应的催化作用 机制研究

学位申请人	李红力
指导教师	魏忠教授 王自庆教授
申请学位门类级别	工学硕士
学科、专业名称	化学工程与技术
研究方向	化学工程
所在学院	化学化工学院

中国·新疆·石河子
2025年6月

分类号: TQ13
学号: 20222007105

密级: 公开
单位代码: 10759

石河子大学

硕士学位论文

碱金属碳酸盐对草酸二甲酯脱羧反应的催化作用 机制研究

学位申请人	李红力
指导教师	魏忠教授 王自庆教授
申请学位门类级别	工学硕士
学科、专业名称	化学工程与技术
研究方向	化学工程
所在学院	化学化工学院

中国·新疆·石河子
2025年6月

**Study on the catalytic mechanism of alkali metal carbonate on the
decarbonylation reaction of dimethyl oxalate**

A Dissertation Submitted to

Shihezi University

In Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master of Engineering

Li Hong-li

(Chemical Engineering and Technology)

Dissertation Supervisor: Prof. Wei Zhong, Wang Zi-qing

June, 2025

石河子大学学位论文独创性声明及使用授权声明

学位论文独创性声明

本人所提交的学位论文是在我导师的指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含其他个人已经发表或撰写过的研究成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中作了明确的说明并表示谢意。

研究生签名：李纪力

时间：2025年5月29日

使用授权声明

本人完全了解石河子大学有关保留、使用学位论文的规定，学校有权保留学位论文并向国家主管部门或指定机构送交论文的电子版和纸质版。有权将学位论文在学校图书馆保存并允许被查阅。有权自行或许可他人将学位论文编入有关数据库提供检索服务。有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

研究生签名：李纪力

时间：2025年5月29日

导师签名：王自庆

时间：2025年5月29日

摘要

碳酸二甲酯 (DMC) 作为一种绿色化工中间体, 在燃料添加剂、有机溶剂和电子工业等领域得到广泛应用。以草酸二甲酯 (DMO) 脱羰合成 DMC 具有原料便宜、工艺简单和选择性高的优点, 得到了产业界和学术界的广泛关注。本论文针对碱金属碳酸盐在 DMO 脱羰反应中构效关系不明确和稳定性差的问题, 采用实验和计算化学相结合的方法, 研究了碱金属阳离子和不同阴离子对 DMO 脱羰反应的影响规律, 推导了反应历程, 获得了催化剂表面 DMO 脱羰反应的热力学和动力学参数, 明确了碱金属碳酸盐催化 DMO 脱羰反应的作用机制, 并建立了不同碱金属碳酸盐在 DMO 脱羰反应中的构效关系; 并采用负载化的策略解决了碳酸盐催化剂稳定性差的问题, 为 DMO 脱羰反应高效催化剂的开发提供理论参考。本论文获得的主要结论如下:

(1) 系统考察了碱金属碳酸盐 A_2CO_3 ($A=Li, Na, K, Rb$ 和 Cs) 在 DMO 脱羰反应中的活性, 结果显示 A_2CO_3 反应活性随着碱金属原子序数的增大而增大, 其中 Cs_2CO_3 表现出最高活性, 在最佳工艺条件 DMO 的转化率和 DMC 的选择性分别为 93.6% 和 79.9%。基于 DFT 计算结果, 首次提出了 A_2CO_3 催化 DMO 脱羰反应的具体路径, 甲氧基转移是本反应的速控步骤, Cs_2CO_3 优异的催化作用是 Cs^+ 对羰基氧的极化作用和 CO_3^{2-} 对羰基碳强亲核进攻能力协同作用的结果。基于 DFT 计算的阴离子绝对硬度与绝对电负性, 提出了阴离子与 DMO 反应电子转移的指标 (ΔE) 与脱羰反应转化频率 (TOF) 的依赖关系, 阴离子的 ΔE 越负, 其催化活性越高。

(2) 为了进一步认识 A_2CO_3 在 DMO 脱羰反应中的作用机制, 采用 DFT 和实验相结合的方法对 DMO 脱羰反应的基本热力学和动力学参数进行了计算。结果发现, DMO 脱羰反应为放热熵增反应, 在热力学上可以自发进行。采用 DFT 计算基元反应的热力学参数, 通过艾林方程将理论热力学与理论动力学结合, 得到了 K_2CO_3 、 Rb_2CO_3 、 Cs_2CO_3 催化剂的理论活化能分别为 135.88、128.56、113.08 kJ/mol, 并通过动力学实验验证了理论计算模型的准确性。

(3) 为了提升催化剂的重复使用性能, 采用不同酸处理的生物炭负载 K_2CO_3 用于 DMO 脱羰反应, 发现以 H_3PO_4 处理的生物炭 (BC-HPO) 表现出最高的比表面积, 负载 K_2CO_3 后表现出最高的反应活性。在催化剂用量 10.0 wt.%, 200 °C 和 90 min 条件下, $K_2CO_3/BC-HPO$ 催化体系中 DMO 的转化率和 DMC 选择性分别为 83.4% 和 41.1%, 重复使用 5 次后 DMC 的收率由 49.2% 降低到 45.4%。BC-HPO 表面生成的磷基活性位点 ($C-PO_3^{2-}$ 、 $C-OPO_3^{2-}$ 和游离 PO_4^{3-}) 与 K 之间的协同作用提高了反应活性和稳定性。

关键词: DMO 脱羰反应; 碱金属碳酸盐; DFT 计算; 反应机理; 热力学与动力学

Abstract

Dimethyl carbonate (DMC), as a green chemical intermediate, has been widely used in fields such as fuel additives, organic solvents, and electronics industry. The decarbonylation of dimethyl oxalate (DMO) to synthesize DMC has the advantages of cheap raw materials, simple process, and high selectivity, and has received widespread attention from the industry and academia. This thesis addresses the issue of unclear structure-activity relationships and poor stability of alkali metal carbonates in the DMO decarbonylation reaction. By combining experimental and computational chemistry methods, the influence of alkali metal cations and different anions on the DMO decarbonylation reaction was studied, and the reaction mechanism was derived. The thermodynamic and kinetic parameters of the catalyst surface DMO decarbonylation reaction were obtained, and the mechanism of alkali metal carbonates catalyzing the DMO decarbonylation reaction was clarified. The structure-activity relationships of different alkali metal carbonates in the DMO decarbonylation reaction were established; And the problem of poor stability of carbonate catalysts was solved by adopting a loading strategy, providing theoretical reference for the development of efficient catalysts for DMO decarbonylation reaction. The main conclusions drawn from this thesis are as follows:

(1) The activity of alkali metal carbonate A_2CO_3 ($A=Li, Na, K, Rb, \text{ and } Cs$) in DMO decarbonylation reaction was systematically investigated. The results showed that the activity of A_2CO_3 reaction increased with the increase of alkali metal atomic number, among which Cs_2CO_3 exhibited the highest activity. Under the optimal process conditions, the conversion rate of DMO and the selectivity of DMC were 93.6% and 79.9%, respectively. Based on the DFT calculation results, a specific pathway for A_2CO_3 catalyzed DMO decarbonylation reaction was proposed for the first time. Methoxy group transfer is the rate controlling step of this reaction, and the excellent catalytic effect of Cs_2CO_3 is the result of the synergistic effect of Cs^+ on the polarization of carbonyl oxygen and CO_3^{2-} on the strong nucleophilic attack ability of carbonyl carbon. Based on DFT calculations of absolute hardness and absolute electronegativity of anions, a dependency relationship between the electron transfer index (ΔE) of anions and DMO reaction and the conversion frequency (TOF) of decarbonylation reaction was proposed. The more negative the ΔE of anions, the higher their catalytic activity.

(2) In order to further understand the mechanism of A_2CO_3 in DMO decarbonylation reaction, the basic thermodynamic and kinetic parameters of DMO decarbonylation reaction were calculated using a combination of DFT and experimental methods. It was found that the decarbonylation reaction of DMO is an exothermic entropy increasing reaction that can occur spontaneously thermodynamically. The thermodynamic parameters of elementary reactions were calculated using DFT, and the theoretical thermodynamics and kinetics were combined through the Eileen equation. The theoretical activation energies of K_2CO_3 , Rb_2CO_3 , and Cs_2CO_3 catalysts were obtained to be 135.88, 128.56, and 113.08 kJ/mol,

respectively. The accuracy of the theoretical calculation models was verified through kinetic experiments.

(3) In order to improve the reusability of the catalyst, biochar treated with different acids was used to load K_2CO_3 for DMO decarbonylation reaction. It was found that biochar treated with H_3PO_4 (BC-HPO) exhibited the highest specific surface area and the highest reaction activity after loading K_2CO_3 . Under the conditions of catalyst dosage of 10.0 wt.%, 200 °C, and 90 minutes, the conversion rate of DMO and selectivity of DMC in the K_2CO_3 /BC-HPO catalytic system were 83.4% and 41.1%, respectively. After repeated use for 5 times, the yield of DMC decreased from 49.2% to 45.4%. The synergistic effect between the phosphorus based active sites ($C-PO_3^{2-}$, $C-OPO_3^{2-}$, and free PO_4^{3-}) generated on the surface of BC-HPO and K enhances the reaction activity and stability.

Key words: DMO decarbonylation reaction; Alkali metal carbonate; DFT calculation; Reaction mechanism; Thermodynamics and kinetics

目录

第 1 章 绪论	1
1.1 前言	1
1.2 碳酸二甲酯 (DMC) 概述	2
1.2.1 DMC 的物理化学性质	2
1.2.2 DMC 的应用	2
1.2.3 DMC 合成方法	3
1.3 DMO 催化转化	6
1.3.1 DMO 转化路径	6
1.3.2 DMO 脱羰反应研究进展	10
1.4 DMO 脱羰工艺产业价值与双碳贡献	12
1.4.1 重构煤化工产品矩阵	12
1.4.2 典型工程示范	13
1.4.3 双碳目标下的战略意义	13
1.5 立题依据和研究内容	14
1.5.1 立题依据	14
1.5.2 研究内容	14
第 2 章 实验部分	16
2.1 实验试剂与仪器	16
2.1.1 实验原料与试剂	16
2.1.2 实验仪器	17
2.2 负载型碱金属碳酸盐催化剂的制备	17
2.2.1 炭载体制备	17
2.2.2 活性组分的负载	18
2.3 表征测试方法	18
2.3.1 X 射线衍射分析 (XRD)	18
2.3.2 物理气体吸附仪分析 (BET)	18
2.3.3 扫描电子显微镜 (SEM)	18
2.3.4 X 射线光电子能谱 (XPS)	19
2.3.5 拉曼光谱分析 (Raman)	19

2.4	催化剂活性评价	19
2.4.1	反应产物分析	19
2.4.2	催化剂活性评价方法	20
2.5	密度泛函理论 (DFT) 计算	22
2.5.1	催化剂模型优化与单点能计算	22
2.5.2	DMO 构象筛选方法	22
2.5.3	反应位点预测方法	23
2.5.4	热力学参数计算方法	23
第 3 章	碱金属碳酸盐催化剂性能与反应机理研究	24
3.1	引言	24
3.2	催化剂的筛选与工艺优化	24
3.2.1	催化剂的筛选与构效关系分析	24
3.2.2	工艺优化	26
3.3	催化剂稳定性测试	28
3.3.1	碱金属碳酸盐催化剂稳定性测试	28
3.3.2	反应前后催化剂表征	29
3.3.3	催化剂失活机制	29
3.4	碱金属碳酸盐催化 DMO 脱羰生成 DMC 的反应机理与催化机制	30
3.4.1	计算模型与反应路径构建	30
3.4.2	无/有催化剂的脱羰反应路径对比	34
3.4.3	反应速控步解析	38
3.4.4	催化效应解析	40
3.5	本章小结	43
第 4 章	碱金属碳酸盐催化剂热力学与动力学分析	44
4.1	引言	44
4.2	反应热力学探究	44
4.2.1	DMO 脱羰总反应热力学计算	44
4.2.2	反应路径的热力学 ΔG 、 ΔH 和 ΔS 的计算	46
4.2.3	反应路径平衡常数 $\ln K_{eq}$ 计算	49
4.2.4	过渡态能垒 ΔG^\ddagger 计算	50
4.2.5	基于过渡态理论的动力学计算	51
4.3	反应动力学实验	54
4.3.1	传质与扩散影响的排除验证	54
4.3.2	动力学参数测定	54

4.3.3 实验与理论活化能对比	57
4.4 本章小结	57
第 5 章 生物炭负载 K_2CO_3 催化剂的制备与其性能探究	58
5.1 引言	58
5.2 生物炭负载型催化剂表征	59
5.2.1 X 射线衍射 (XRD)	59
5.2.2 红外光谱 (FT-IR)	60
5.2.3 拉曼光谱 (Raman)	61
5.2.4 扫描电镜 (SEM)	62
5.2.5 N_2 物理吸脱附	64
5.2.6 X 射线光电子能谱 (XPS)	65
5.3 生物炭载体筛选实验	66
5.4 重复使用性能测试	68
5.5 本章小结	69
第 6 章 结论与展望	71
6.1 结论	71
6.2 展望	71
参考文献	73
致谢	85
作者简介	86

第 1 章 绪论

1.1 前言

随着全球能源结构转型与“双碳”目标的深入推进，绿色化学品的开发与低碳工艺的创新成为化工领域的重要研究方向。碳酸二甲酯（DMC）作为一种环境友好型化合物，凭借其绿色低毒、价格便宜等特性，在锂电池电解液、聚碳酸酯合成、医药中间体等领域展现出不可替代的应用价值。传统 DMC 合成工艺如光气法、酯交换法及氧化羰基化法等，普遍面临原料毒性大、原子利用率低、催化剂失活或产物 DMC 与甲醇共沸导致分离困难等瓶颈，难以满足绿色化工与可持续发展的需求。在此背景下，以煤化工中间体草酸二甲酯（DMO）为原料的脱羰法制备 DMC 技术异军突起，因其原子经济性高、副产物可循环利用且无需甲醇参与等优势，被视为极具潜力的 DMC 生产新路径。

近年来，煤制乙二醇行业因乙二醇产能过剩导致行业效益下滑，亟需通过高附加值产品开发实现产业升级。DMO 作为煤制乙二醇的关键中间体，将其定向转化为 DMC 不仅能够缓解乙二醇市场压力，还可显著提升煤基资源的碳利用率，推动煤化工向精细化、低碳化方向延伸。目前 DMO 脱羰反应仍面临核心挑战：传统碱金属碳酸盐催化剂虽活性优异，但易失活且稳定性差；DMO 脱羰反应机理尚不明确，缺乏实验与理论计算的系统验证，导致催化剂设计与工艺优化缺乏科学指导。DMO 脱羰工艺存在的这些问题也制约了该路线的工业化推广。

本研究以“双碳”目标为导向，聚焦 DMO 脱羰制备 DMC 目前研究存在的问题，旨在通过揭示催化剂构效关系与反应机理，开发高效稳定的催化体系，为煤基 DMC 的规模化生产提供理论支撑与技术突破。本文研究意义体现在三方面：在环境价值方面，通过 DMO 脱羰绿色工艺，可以降低化工过程的碳排放，实现绿色低碳生产；在经济价值方面，可以推动煤化工产业链向高附加值产品转型，缓解乙二醇产能过剩压力，改善消费结构，提高额外利润；在学术价值方面，结合实验与密度泛函理论（DFT）计算，阐明碱金属碳酸盐催化机制，为新型催化剂设计与反应路径优化提供理论依据，填补该领域机理研究的空白。

通过本研究的开展，有望为绿色化工技术革新与煤基资源高效转化提供重要参考，兼具显著的科学与应用前景。

1.2 碳酸二甲酯（DMC）概述

1.2.1 DMC 的物理化学性质

碳酸二甲酯（DMC），化学式为 $C_3H_6O_3$ ，其化学结构中含有羰基和甲氧基，赋予了它独特的化学性质。从物理性质来看，它是一种无色透明、有刺激性气味的液体，熔点为 $4\text{ }^\circ\text{C}$ ，沸点 $90.1\text{ }^\circ\text{C}$ ，密度 1.069 g/cm^3 ^[1]。它具有良好的溶解性，能与醇、醚、酮等多种有机溶剂混溶。尤为突出的是，DMC 具有低毒、环保的特性，这与传统的有机溶剂如苯、甲苯等相比，优势明显^[2]。传统有机溶剂大多具有较高的毒性，对人体健康和环境会造成较大危害，而 DMC 的低毒环保特性，使其成为绿色化学领域备受青睐的溶剂，为众多行业的可持续发展提供了新的选择^[3-6]。

1.2.2 DMC 的应用

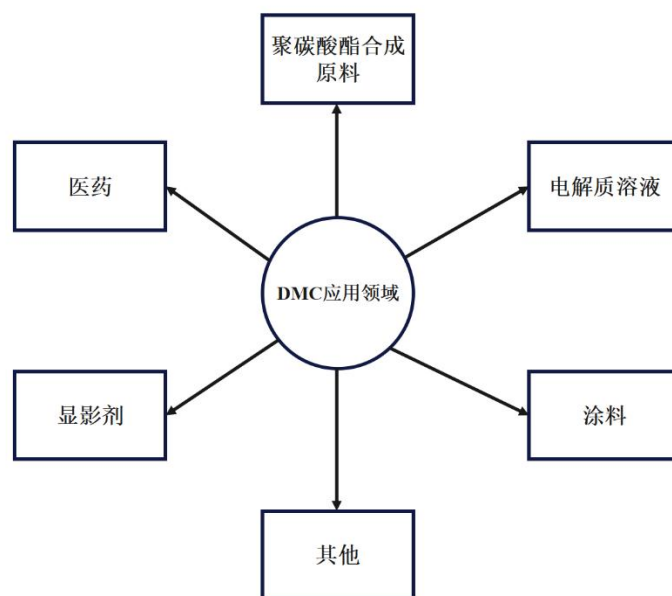


图 1-1 DMC 应用领域

Figure 1-1 Application areas of DMC

在化工领域，DMC 是一种重要的有机合成原料，可以合成许多化学品。在以 DMC 为原料的众多产物中，以聚碳酸酯（PC）最具代表性^[7]。PC 作为一种透明性优异的热塑性非晶态聚合物，具有卓越的光学透明度、高温耐受性、突出的抗冲击强度和自熄性阻燃特性。基于这些复合特性，PC 材料在工程塑料领域获得多维度应用。但传统 PC 合成方法需使用剧毒光气作为原料，而以 DMC 作为原料可以实现无光气全程无毒化合成

PC^[8,9], 因此非光气法 PC 原料已成为 DMC 最主要的下游应用, 目前在 DMC 下游产业中占比达到了 27%^[10]。

在新能源领域, 从 2021 年至今, 新能源汽车产业飞速发展, 高纯度电池级 DMC 具有高介电常数、较高的电化学稳定性以及低黏度等特性成为锂电池电解液不可或缺的重要成分^[11]。DMC 能够有效提高电池的充放电性能和循环寿命, 随着新能源汽车产业的蓬勃发展, 对 DMC 在这方面的需求也日益增长, 目前电解质溶液已经成为了 DMC 最主要的下游应用领域^[12]。据统计, 目前 DMC 下游产业中, 新能源电解液溶剂的占比已经达到了 40%, 并预计未来直到 2030 年 DMC 在电解质溶液领域的应用会持续稳定增长^[13]。

在医药领域, DMC 可用于合成多种药物中间体, 为新药研发和生产提供了有力支持^[14]。此外, 它还在涂料、胶粘剂、燃料等行业有着广泛应用, 作为溶剂使用, 有助于提升产品性能和质量^[15,16]。

1.2.3 DMC 合成方法

1.2.3.1 光气法

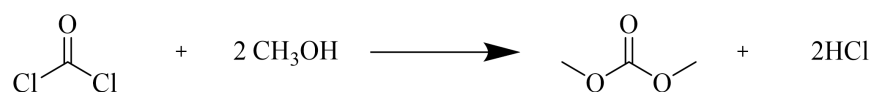


图 1-2 光气法制备 DMC 反应式

Figure 1-2 Reaction formula for preparing DMC by phosgene method

光气法是早期合成 DMC 的方法, 如图 1-2 在催化剂作用下将光气与甲醇反应最终生成 DMC。该方法工艺成熟, DMC 产率高达 99%, 但光气剧毒且腐蚀性强, 反应生成 HCl 腐蚀性气体, 需设备耐腐蚀性强, 存在严重安全风险和环境污染, 已被现代工艺淘汰^[17]。

1.2.3.2 酯交换法

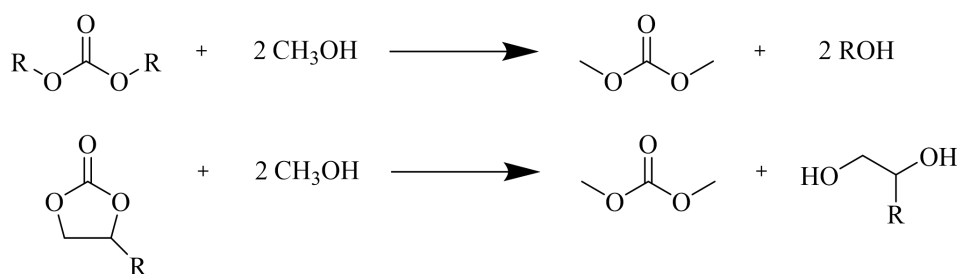


图 1-3 酯交换法制备 DMC 反应式

Figure 1-3 Reaction formula for preparing DMC by ester exchange method

酯交换法作为 DMC 生产的传统方法,是目前研究最多应用最广的 DMC 制备方法。酯交换法可以根据原料的不同分为两种工艺:硫酸二甲酯和碳酸盐的酯交换、碳酸酯和甲醇的酯交换(图 1-3)。使用硫酸二甲酯酯交换法因原料与催化剂有剧毒,故该方法未得到进一步发展。使用碳酸酯和甲醇进行反应生产 DMC 和相应的醇是目前的主流方向,原料碳酸酯主要包括:DMO、碳酸丙烯酯和碳酸乙烯酯等。

Wang 等人^[18]测试了大量可溶性碱类和胺类对 DMO 和乙醇酯交换的活性。Zhang 等人^[19]制备了 CN-SiAlO 复合材料用于催化碳酸乙烯酯酯交换高效合成 DMC。在反应温度 130 °C、反应时间 3 h 下,DMC 收率高达 83.3%。Wei 等人^[20]使用柠檬酸钙(CaCi)快速批量制备 CaO/碳催化剂,并将这些催化剂用于催化甲醇与碳酸乙烯酯的酯交换反应,以合成 DMC 和乙二醇(EG),在最佳工艺参数下,EC 的转化率和 DMC 和 EG 的选择性分别为 81.2、99.3 和 99.5%。Bao 等人^[21]制备了一种具有高催化活性和稳定性的有机碱催化剂咪唑钾(KIm),解决了酯交换反应中催化剂失活的问题。结果表明,将 KIm 用于碳酸丙烯酯和甲醇合成 DMC 时,可在 3 分钟内达到化学平衡,DMC 收率达到 73.03%,催化剂的活性在十次反应循环后几乎没有下降。Maria 等人^[22]使用软模板法制备了 CeO₂-La₂O₃ 氧化物用于催化碳酸丙烯酯酯交换合成 DMC,证实了催化活性随着催化剂碱性的增加而不断增加,而与催化剂的酸性无关。

反应过程绿色环保,工艺成熟,工业化高,条件温和。但原料碳酸乙/丙烯酯受限于环氧乙烷供应,成本波动大;原子利用率低仅有 40-50%的 CO₂ 被有效利用;副产物乙二醇附加值有限;酯交换反应可逆,甲醇与 DMC 会形成共沸物,产物分离困难。

1.2.3.3 氧化羰基化法

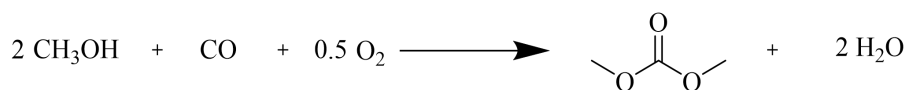


图 1-4 氧化羰基化法制备 DMC 反应式

Figure 1-4 Preparation of DMC by Oxidative Carbonylation Reaction Formula

氧化羰基化法是将甲醇与 CO 和氧气反应生成 DMC 的工艺^[23]。该方法最成熟的催化剂为铜基催化剂。Shi 等人^[24]制备的氮掺杂石墨烯负载铜催化剂对甲醇氧化羰基化反应具有较高的催化活性和稳定性,并使用密度泛函理论计算进一步证明了 DMC 形成的限速步骤的能垒为 89 kJ/mol。近年来无氯催化剂逐渐成为研究的热点,Huang 等人^[25]制备了 Pd 改性 Y 沸石(Pd/NaY)催化剂的无氯催化剂,并将其用于甲醇间接氧化羰基化制 DMC,最佳工艺条件下 Pd-Mo/NaY 在 30 小时的催化测试中获得了 97%的高 CO 转化率和 80%的 DMC 选择性。目前无氯催化剂研究处于起步阶段,还未实现大规模工业化。

氧化羰基化法虽然原料 CO 和甲醇来源广泛，价格低廉，但需高压环境，传统铜基催化剂中的 Cl⁻对设备腐蚀严重，且工艺复杂催化剂易失活，另外原料甲醇与 DMC 会形成共沸物，分离困难。

1.2.3.4 尿素醇解法



图 1-5 尿素醇解法制备 DMC 反应式

Figure 1-5 Reaction formula for preparing DMC by urea alcoholysis method

尿素醇解法是将尿素与甲醇反应生成 DMC 的方法。Lin 等人^[26]提出了一种由有机锡和高沸点电子供体溶剂作为助催化剂催化尿素和甲醇生产 DMC 的新路线，提出温度对反应很重要，过高的反应温度会导致 DMC 消耗形成 N-烷基副产物。另外建立了该反应体系的动力学模型，理论计算数据与实验数据吻合程度良好。Wang 等人^[27]探究了不同离子液体对尿素合成 DMC 的催化效果。结果显示离子液体 emimBr-ZnCl₂ 对甲醇和尿素合成 DMC 的反应具有良好的催化性能，在 160℃ 和 8h 的条件下选择性可达到 100%，收率为 25.7%。提出离子液体较高活性的原因是阳离子和阴离子之间的高极性和静电相互作用可以稳定带电的中间体，从而促进反应向右侧方向移动。Saeid Asghari 等人^[28]制备了 ZnO-Nb₂O₅-TiO₂ 混合氧化物用于催化尿素制备 DMC，ZnO(0.54)-Nb₂O₅(0.20)-TiO₂(0.26) 在 140℃ 和 4 h 的条件下 DMC 收率为 39.1%，在循环使用第二次时活性便大幅下降。

尿素醇解法原料成本低，尿素（约 2000 元/吨）和甲醇价格低廉。反应过程无氯、无毒性副产物，符合可持续发展理念^[29]。但目前该方法反应需高温（150-200℃）、高压（2-5 MPa）、高反应时间（>4 h），能耗高；转化率低，平衡转化率普遍小于 40%，需大量甲醇循环（甲醇/DMC 摩尔比>10:1），甲醇与 DMC 形成共沸物导致产物分离困难；催化剂易失活，均相催化剂（如 ZnO）易被 NH₃ 毒化，非均相催化剂寿命不足^[30]。

1.2.3.5 CO₂ 直接合成法

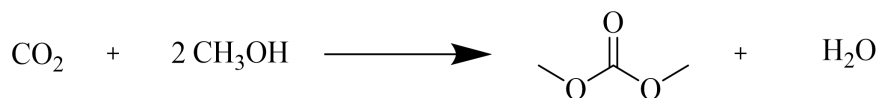


图 1-6 CO₂ 直接合成法制备 DMC 反应式

Figure 1-6 Reaction Formula for Direct Synthesis of DMC by CO₂

CO₂ 直接合成法是通过将 CO₂ 与甲醇在催化剂作用下直接合成 DMC。Wang 等人^[31]研发了新型 CeO₂-沸石 Beta 复合催化剂催化 CO₂ 直接合成 DMC，DMC 产率在最佳条

件下达到 1.5 mmol DMC/g Cat, 催化剂活性高得益于合适的表面酸碱位浓度和增加的表面氧空位的协同效应, 这种协同效应凸显了设计高效复合催化剂的可行方法。Dong 等人^[32]采用一锅法合成法制备了一系列具有各种织构特征和表面性质的氧化铈催化剂, 用于 CO₂ 和甲醇直接合成 DMC, 并详细研究了其构效关系, 指出催化剂表面酸碱性能和氧空位含量均对反应有影响。Zhang 等人^[33]结合 DFT 计算揭示了氧化铈催化 CO₂ 合成 DMC 的反应机理, 氧化铈 (110) 平面上的晶格氧主动参与了该反应, 形成的表面 Ov 作为活性位点, 促进了二氧化碳的活化和关键中间体 MC (CH₃OCO*) 的形成等关键反应步骤。

该方法将 CO₂ 直接作为碳源, 且副产物仅有水, 反应过程绿色环保符合双碳目标的要求, 是目前最具潜力的 DMC 合成方法。但该方法目前尚在研发阶段, 研究注重机理研究, 现有转化率不足, 未实现工业化生产。原料甲醇与 DMC 会形成共沸物造成产物分离困难。

1.2.3.6 草酸二甲酯 (DMO) 脱羧法

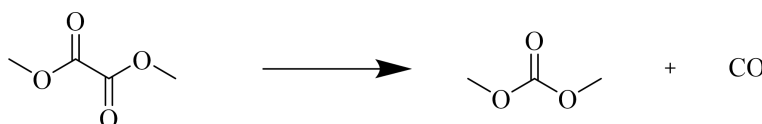


图 1-7 DMO 脱羧法制备 DMC 反应式

Figure 1-7 Reaction Formula for DMC Preparation by DMO Decarboxylation Method

草酸二甲酯 (DMO) 脱羧法制备 DMC 是近年来逐渐兴起的又一 DMC 制备方法。DMO 脱羧生成 DMC 的反应, 是在特定条件下, 使 DMO 分子脱去一个羧基 (CO), 从而转化为 DMC。其核心原理基于分子结构的重排与化学键的断裂和形成。以煤化工中间产物 DMO 作为原料, 在生成 DMC 的同时产生 CO 气体, CO 气体可以继续循环在煤化工工艺中循环, 整个反应原子利用率高, 无污染, 而且是所有 DMC 制备方法中唯一没有甲醇参与的方法 (其他 DMC 合成方法中的甲醇会与 DMC 形成共沸物导致产品分离困难^[34, 35]), 是当下极具竞争力的 DMC 生产方法。

1.3 DMO 催化转化

1.3.1 DMO 转化路径

目前煤制乙二醇的工艺主要有直接合成法和间接合成法, 其中间接合成法中的草酸酯法应用较为广泛。在草酸酯法中, 首先是将煤气化制得合成气 (主要成分是 CO 和 H₂), 合成气经过净化处理后, CO 与亚硝酸甲酯在催化剂作用下发生气相偶联反应生成