

· 研究论文 ·

煤制乙二醇的酯化反应行为及聚酯纤维的制备

蔡帅 孙海钰 陈卓 左伟伟*

(东华大学材料科学与工程学院 先进纤维材料全国重点实验室 上海 201620)

摘要 针对煤制乙二醇在聚酯合成过程中因对苯二甲酸双羟乙酯(BHET)脱水醚化导致聚酯品质降低的问题,系统研究了煤制乙二醇与对苯二甲酸的酯化反应行为.通过核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)与液相色谱质谱联用(LC-MS/MS)等表征手段,对酯化反应中生成的目标产物BHET以及各种副产物,包括BHET二聚体、三聚体及双[2-(2-羟乙氧基)乙基]封端的BHET单体、二聚体和三聚体等进行了结构表征,揭示了煤制乙二醇酯化反应行为特征.使用钛酸四丁酯催化剂抑制醚化副反应,并结合溶解度差异与薄层硅胶过滤等手段,分离并精制了BHET.所得BHET纯度达99.14%,残留钛含量降至147 $\mu\text{g/g}$.精制BHET经缩聚制备所得纤维级聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)经熔融纺丝得到聚酯纤维.纤维的断裂强度和断裂伸长率与市售BHET在相同聚合、纺丝条件下制备的纤维的性能相当.本文研究结果表明,经合理的酯化催化与单体BHET纯化,煤制乙二醇在聚酯纤维领域具备较强的应用潜力.

关键词 煤制乙二醇;煤制乙二醇酯化;煤制聚对苯二甲酸乙二醇酯;煤制涤纶

引用: 蔡帅,孙海钰,陈卓,左伟伟.煤制乙二醇的酯化反应行为及聚酯纤维的制备.高分子学报, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26037.

Citation: Cai, S.; Sun, H. Y.; Chen, Z.; Zuo, W. W. Esterification behavior of coal-based ethylene glycol and its application in polyester fibers manufacture. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26037.

乙二醇是重要的基础有机化工原料,在聚酯纤维、防冻液、润滑剂和树脂材料等领域具有广泛的应用^[1-4].传统乙二醇主要通过石油路线生产,但我国“富煤、贫油、少气”的能源结构特点^[5]限制了石油基化工原料的长期稳定供应.近年来,以煤为原料制备乙二醇的路线发展迅速.自2009年首套工业化煤制乙二醇装置投产以来,相关技术不断迭代^[6-10],产业化规模已达千万吨级.煤制乙二醇产能快速扩张,逐步成为石油基乙二醇的重要补充原料^[11].

聚酯是乙二醇最重要的应用领域之一.然而目前煤制乙二醇在聚酯工业中仍多为配比式应用:与石油基乙二醇掺混使用.已有生产实践表

明,当煤制乙二醇掺混比例较高时,可能出现聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)结构规整度下降、缩聚速率波动大、端羧基含量高等问题,甚至可能导致熔体黄变或纺丝断头率上升^[12].

为满足聚酯工业生产标准,近年来关于煤制乙二醇杂质组成及其对聚酯生产的影响开展了一定研究^[13].Jia等^[14]利用气相色谱质谱联用技术对煤制乙二醇产品中的微量组分进行了定性分析,发现其中主要包含醇类、醚类及羰基化合物等杂质.相关研究认为,这些杂质可能在酯化或缩聚过程中参与副反应^[15],从而影响反应行为及最终产品性能.目前已有工作多集中于煤制乙二醇的杂质分析和纯度提升,对煤制乙二醇的酯化行为

2026-02-04收稿,2026-04-03录用, 网络出版.

*通信联系人, E-mail: zuoweimei@dhu.edu.cn

本文附有电子支持信息,与正文一并刊登在本刊网站(www.gfzxb.org).

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26037; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7601

及副反应尚缺乏系统研究。

基于上述研究背景,本研究通过核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)与液相色谱质谱联用(LC-MS/MS)等表征手段分析了对苯二甲酸与煤制乙二醇的酯化反应行为,表征了煤制乙二醇-对苯二甲酸酯化反应中产生的各种副产物结构,包括对苯二甲酸双羟乙酯(BHET)二聚体、三聚体及双[2-(2-羟乙氧基)乙基]封端的BHET单体、二聚体和三聚体。从分子层面阐明了煤制乙二醇中微量杂质诱导脱水醚化与逐级缩合反应的反应特征,为其工业掺混使用的现状提供了理论依据。发现使用钛酸四丁酯作为催化剂催化煤制乙二醇与对苯二甲酸的酯化反应可有效抑制副反应。结合单体BHET分离纯化,制备了纯度达99.14%的精制BHET。使用精制BHET缩聚并纺丝制备了与参照PET力学性能相当的聚酯纤维。本研究旨在为煤制乙二醇在聚酯纤维领域的应用提供理论依据和技术参考。

1 实验部分

1.1 主要原料

对苯二甲酸(工业级)购自中国石油乌鲁木齐石化公司。煤制乙二醇(工业级)购自新疆天业股份有限公司。对苯二甲酸双羟乙酯(市售BHET,工业级)购自上海鼎崧环保新材料有限公司。乙二醇(石油基,99%)、钛酸四丁酯(分析纯)、乙二醇锑(97%)、氘代二甲基亚砷(DMSO-d_6 , 99.8%)均购自上海泰坦股份有限公司。1 L聚合釜(扬州普立特化工公司)。小型熔融纺丝机(江西东华机械公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 乙二醇(PE)与对苯二甲酸(PTA)的酯化反应

BHET的制备路线如图1所示。为比较煤制乙二醇与石油基乙二醇在对苯二甲酸酯化过程中的反应特征及副反应差异,设计了3组对比酯化实验:(1)煤制乙二醇与对苯二甲酸的无催化剂酯化,(2)石油基乙二醇与对苯二甲酸的无催化

剂酯化,(3)煤制乙二醇与对苯二甲酸的钛酸四丁酯(对苯二甲酸质量分数1%)催化酯化,(4)石油基乙二醇与对苯二甲酸的钛酸四丁酯(对苯二甲酸质量分数1%)催化酯化。4组实验投料比均为对苯二甲酸300 g、乙二醇1800 g,并在氮气气氛下于260 °C条件下进行酯化,生成的水分通过常压蒸馏持续移除。待体系由悬浮态转为澄清态,表明酯化完成。取1/4滴反应混合物至核磁管内,加入 DMSO-d_6 进行 $^1\text{H-NMR}$ 测试,谱图(图3、电子支持信息图S2、S3和S4)。

对钛酸四丁酯催化的煤制乙二醇与对苯二甲酸酯化反应的酯化产物进行纯化:将酯化产物升温至50 °C后趁热过滤以去除难溶低聚物,收集滤液静置至室温析出晶体。经水洗(100 mL)及过滤得到BHET粗产物(300 g)。将BHET粗产物(300 g)、乙酸乙酯(450 g)投入烧瓶中于70 °C加热至完全溶解。趁热将溶液通过薄层硅胶(5 cm)过滤。将滤液置于冰箱冷却至-5 °C析出晶体。过滤并将所得BHET晶体置于70 °C真空烘箱干燥12 h,得到精制BHET(250 g)。

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO-d_6 , δ): 8.13 (s, 4H, 苯环), 4.98 (m, 2H, -OH), 4.32 (m, 4H, -COO-CH₂-), 3.72 (m, 4H, -CH₂-O-)。傅里叶红外变换光谱(FTIR, ATR法): 1714 cm^{-1} (C=O伸缩), 1277 cm^{-1} (C-O伸缩), 1073 cm^{-1} (C-O-C伸缩)。

1.2.2 煤制PET的制备

将400 g煤制BHET与0.12 g乙二醇锑(BHET质量分数0.03%)加入1 L聚合釜中。关闭所有与大气相通的阀门后,用氮气置换2次以确保体系充分惰性保护。预缩聚阶段:启动搅拌(45 Hz),加热至260 °C并开启真空泵,先在低真空条件下运行40~50 min,缓慢、均匀降低压力至约13.3 kPa。终缩聚阶段:继续抽真空至0.005 kPa,同时将温度提升至270~280 °C。反应过程中,随着搅拌功率变化调整搅拌频率,直至搅拌功率稳定于约55 W,缩聚完成。随后通入氮气加压,将熔融聚酯从放料口挤出,经冷水浴牵

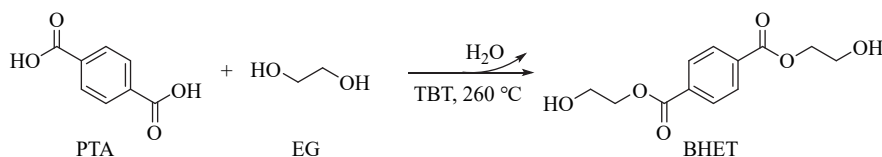


Fig. 1 Synthetic route to BHET.

引成型并切粒，得到煤制PET切片。

在相同条件下，以市售BHET (1.1节中所述)作为原料制备的PET切片记为参照PET (reference PET)。

1.2.3 煤制涤纶的制备

切片在纺丝前需充分干燥：先于100 °C真空干燥10 h，再于140 °C干燥8 h。采用12孔喷丝板(孔径0.5 mm，长径比1:3)，将干燥后的切片依次经三段剪切螺杆在275、282、282 °C熔融塑化。熔体经熔体泵稳压(5.0 MPa)并由计量泵以12 r/min转速精确计量，在纺丝箱及喷丝组件温度282 °C下进行熔体纺丝，卷绕速度设定为500 m/min，得到初生丝。热牵伸：初生丝依次通过一号热盘(80 °C，60 m/min)、二号热盘(130 °C，90 m/min)及冷盘(210 m/min)，完成3.5倍热牵伸及定形，最终卷绕成型获得煤制涤纶牵伸丝。

在相同熔融纺丝与牵伸条件下，以参照PET为原料制备的初生丝与牵伸丝记为参照初生丝与参照牵伸丝。

1.2.4 测试与表征

核磁共振氢谱(¹H-NMR)：使用Bruker AVANCE III HD 600MHz核磁仪(德国Bruker公司)进行测试，温度为25 °C。溶剂为DMSO-d₆。

傅里叶变换红外光谱(FTIR)：使用Nicolet6700型仪器(美国NICOLET公司)进行测试。扫描次数为32，分辨率为4 cm⁻¹，扫描范围为4000~650 cm⁻¹，采用衰减全反射(ATR)法。

高效液相色谱(HPLC)：使用ACQUITY H-Class型仪器(美国Waters公司)。色谱柱为ACQUITY UPLC BEH C18 (1.7 μm, 100 × 2.1 mm)，流动相为乙腈/0.1 wt%磷酸溶液(体积比50/50)，柱温35 °C，流速0.3 mL/min。

液质联用仪(LC-MS)：使用H-Class + SQD2型仪器(美国Waters公司)。色谱柱为ACQUITY UPLC BEH C18 (1.7 μm, 50 × 2.1 mm)，流动相为乙腈/0.05 wt%氨水，柱温35 °C，流速为0.4 mL/min。离子源ESI。

示差扫描量热法(DSC)：采用DCS 3500 Sirius型仪器(德国NETZSCH公司)进行测量。氮气保护，测定聚合物的玻璃化转变温度、熔融温度。样品质量为5~10 mg。测试程序：先20 °C升至300 °C，再降温至20 °C恒温5 min以消除热历史，

二次升温至300 °C，升降温速率均为10 °C/min，保护气氮气流速为50 mL/min，吹扫气氮气流速为60 mL/min。

渗透凝胶色谱(GPC)：使用PL-GPC50型仪器(美国Agilent公司)测量，测定聚合物的数均分子量(M_n)和分子量分布(DPI)。采用流动相为HFIP，标样为聚苯乙烯，样品浓度为2.5 mg/mL，流速为0.3 mL/min。

特性黏度、端羧基含量、色度：依据纤维级聚酯(PET)切片试验方法(GB/T 14190—2017《纤维级聚酯(PET)切片试验方法》)进行测试。

拉伸性能分析：使用XL-2型复丝纱线强伸度仪(上海新纤公司)进行测试。夹持间距为10 mm，拉伸速度500 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 煤制乙二醇的酯化反应行为

2.1.1 煤制乙二醇与对苯二甲酸的酯化反应

为系统阐明煤制乙二醇与对苯二甲酸的酯化反应行为，在260 °C、氮气保护下开展了不同乙二醇来源及有无钛酸四丁酯催化的对照实验。通过连续常压脱水推动酯化反应进行，体系由悬浊态逐渐转变为澄清态。对苯二甲酸逐步参与酯化反应生成BHET及其相关产物。

图2(a)总结了无催化条件下煤制乙二醇与对苯二甲酸酯化反应中的主反应与各种副反应。除目标产物BHET单体(A)外，体系中同时发生BHET逐级缩合及脱水醚化反应，生成低聚物副产物BHET二聚体(B)、BHET三聚体(C)，以及醚化物副产物双[2-(2-羟乙氧基)乙基]封端的BHET单体(D)、双[2-(2-羟乙氧基)乙基]封端的BHET二聚体(E)和双[2-(2-羟乙氧基)乙基]封端的BHET三聚体(F)。

反应混合物¹H-NMR谱图(图3)中A的特征峰位于 $\delta=8.13$ (苯环)，4.98 (—OH)，4.32 (—COO—CH₂—)，3.72 (—CH₂—O—)。而 $\delta=3.76$ 处的信号归属于D、E、F中R—O—CH₂—醚键结构。 $\delta=4.69$ 处的信号归属于B、C、E、F中BHET低聚重复单元—CH₂—CH₂—结构。

对酯化反应粗产物(去除乙二醇的固体样品)进行LC-MS(流动相为乙腈/0.05 wt%氨水)分析(电子支持信息图S1)。在保留时间2.36~2.87 min间检测到一系列特征离子峰。其中， $m/z=255$ 、

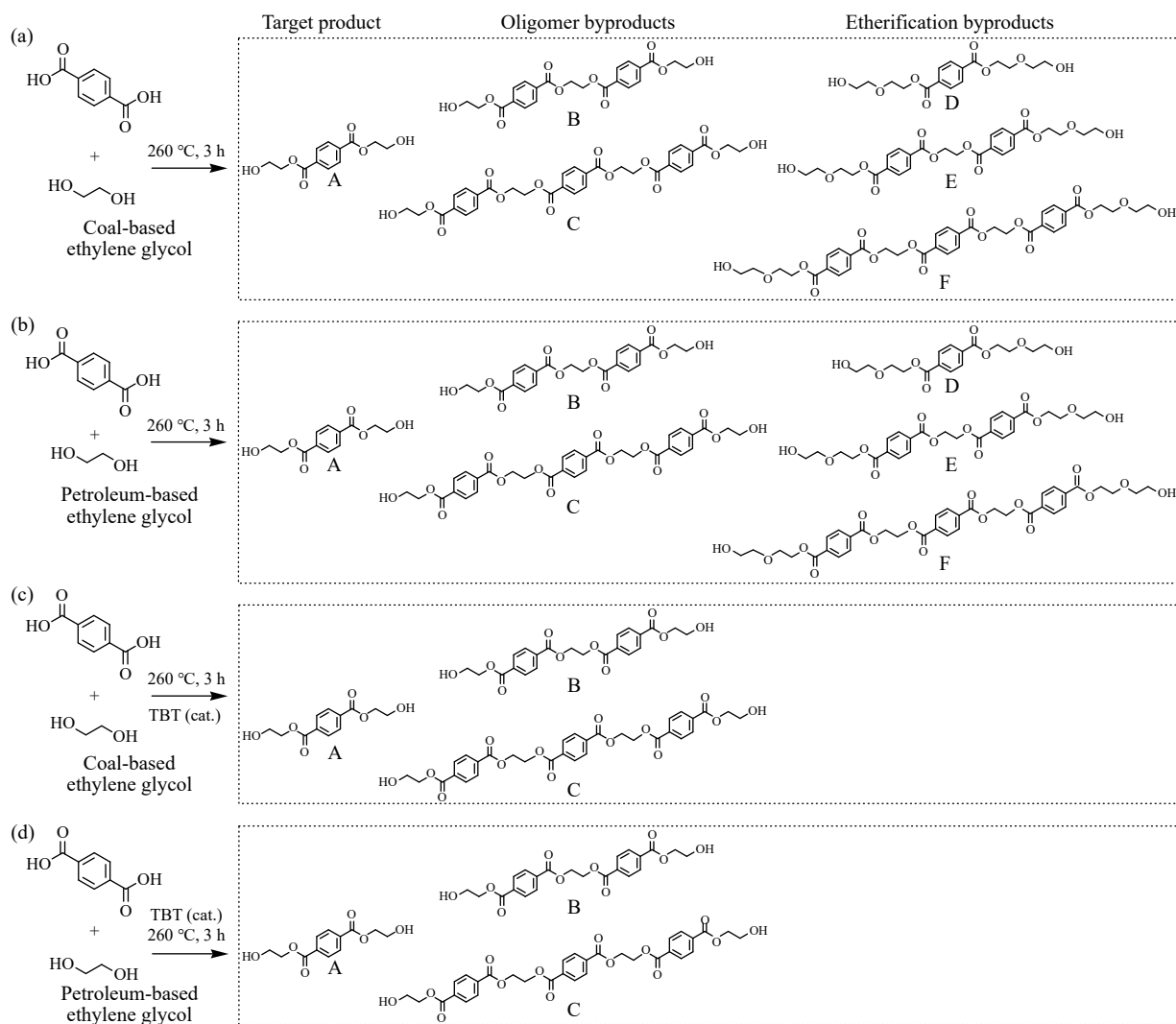


Fig. 2 Esterification pathways of terephthalic acid with (a) coal-based ethylene glycol without catalyst, (b) petroleum-based ethylene glycol without catalyst, (c) coal-based ethylene glycol catalyzed by tetrabutyl titanate, (d) petroleum-based ethylene glycol catalyzed by tetrabutyl titanate.

447、639和343分别对应A、B、C和D的 $[M+H]^+$ 离子，而 $m/z=552$ 和744对应E和F的 $[M+NH_4]^+$ 离子。

在相同无催化条件下，以石油基乙二醇为原料进行酯化反应见图2(b)，反应混合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图(电子支持信息图S2)中 $\delta=3.76$ 和 $\delta=4.69$ 处对应醚化物(D、E、F)与低聚物(B、C)的信号减弱，副反应程度降低。醚化物的存在影响PET的聚合性能和纺丝性能^[16]。该结果为理解目前煤制乙二醇只能掺混用作聚酯生产的现状提供了理论依据。

在煤制乙二醇酯化反应中引入钛酸四丁酯作为催化剂(图2(c))，酯化行为发生改变。反应混合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图(电子支持信息图S3)中醚化物特征峰($\delta=3.76$)和低聚物特征峰($\delta=4.69$)显著降

低，谱图整体更接近标准BHET的谱图。钛酸四丁酯催化石油基乙二醇酯化(图2(d))反应混合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图(电子支持信息图S4)结果表明，催化剂的引入同样可抑制醚化副产物。

上述结果表明，煤制乙二醇在无催化条件下与对苯二甲酸酯化过程中易发生脱水醚化与BHET逐级缩合反应，而引入钛酸四丁酯催化可提高酯化选择性、抑制副反应的发生，为后续BHET的分离纯化及聚酯制备奠定基础。根据钛酸四丁酯催化乙二醇酯化反应机理^[17]及醇分子间脱水醚化反应机理^[18]，我们认为钛酸四丁酯抑制醚化副反应的可能机理为：钛酸四丁酯利用其烷氧基配体与煤制乙二醇中酸性杂质反应，消耗了后者，避免其催化醇的分子间脱水醚化反应。

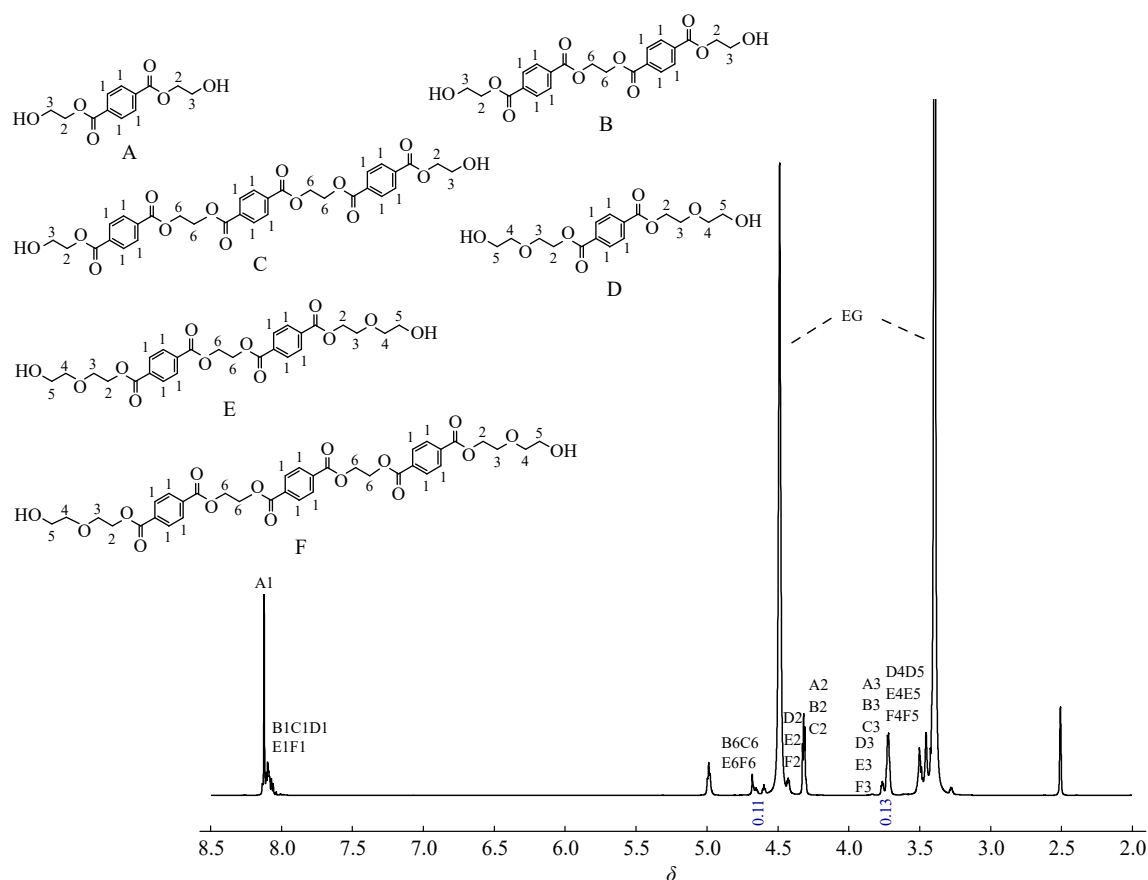


Fig. 3 $^1\text{H-NMR}$ spectrum (600 MHz, DMSO-d_6) of the reaction mixture products obtained between terephthalic acid and coal-based ethylene glycol.

基于上述结果，选用钛酸四丁酯催化的煤制乙二醇与对苯二甲酸酯化反应体系作为研究对象，开展BHET纯化、缩聚及纤维制备等工作。

2.1.2 BHET的分离纯化

在钛酸四丁酯催化条件下，煤制乙二醇与对苯二甲酸酯化反应体系中，除目标产物BHET外，还伴随生成一定量的BHET二聚体、BHET三聚体。由于反应过程中持续脱水，钛酸四丁酯发生水解并生成小尺寸的二氧化钛颗粒^[19]。上述低聚物及二氧化钛残留在缩聚阶段影响聚合稳定性(电子支持信息图S8~S10)，因此需要对BHET进行进一步精制，以获得满足纤维级聚酯合成要求的高纯度BHET。

基于BHET与其二聚体、三聚体在乙二醇中的溶解度差异，首先采用热溶解—热过滤的方法对低聚物进行分离。将酯化粗产物的混合物加热至 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 后趁热过滤，低聚物因溶解度较低而被过滤去除，而BHET则保留于滤液中。 $^1\text{H-NMR}$ 结果(图4)显示，滤液中位于 $\delta=4.69$ 处的低聚物特征信号消失。将滤液在常温静置析出晶体并过

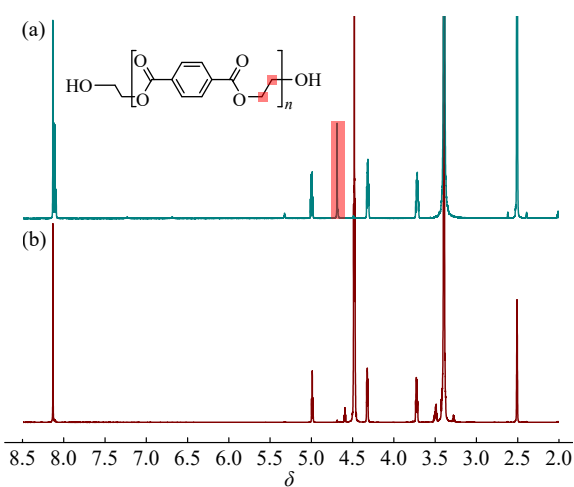


Fig. 4 $^1\text{H-NMR}$ spectra of (a) filter cake and (b) filtrate during hot filtration at $50\text{ }^\circ\text{C}$.

滤得BHET粗产物。

考虑到二氧化钛为无机物，以乙酸乙酯为溶剂，采用薄层硅胶(5 cm)过滤的方法将其从上述步骤所得BHET粗产物中去除。将BHET粗产物在乙酸乙酯中升温至 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 溶解后趁热通过薄层硅胶(5 cm)过滤。待滤液冷却至 $-5\text{ }^\circ\text{C}$ 析出晶体后，过

滤并干燥得到精制BHET. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)分析显示精制BHET中钛残留降低至147 $\mu\text{g/g}$. HPLC分析(电子支持信息图S5)显示精制BHET纯度达99.14%.

2.2 煤制BHET的缩聚行为与PET切片性能

2.2.1 BHET缩聚制PET切片

精制BHET在260~280 $^{\circ}\text{C}$ 两阶段缩聚制备PET过程中, 体系逐渐由透明黏稠态转为高黏度熔体, 分子量持续增长. 所得PET切片(图5(a))呈浅黄色透明状, 其色泽与市售BHET在相同条件下缩聚制备的参照PET(图5(b))基本一致, 说明

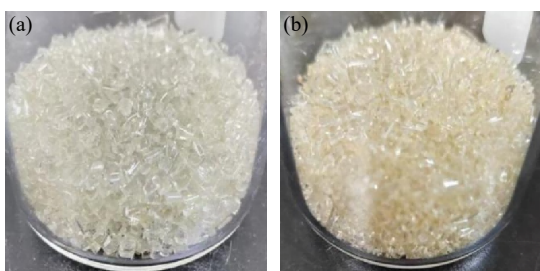


Fig. 5 Photographs of (a) coal-based PET chips; (b) reference PET chips.

精制BHET可满足聚合过程中对色泽的严格要求. 二甘醇是衡量PET纺丝能力的重要指标. 使用 $^1\text{H-NMR}$ 计算PET二甘醇含量(电子支持信息图S6). 煤制PET的二甘醇含量(1.11 mol%)低于相同条件下市售BHET所制备的参照PET的二甘醇含量(3.26 mol%), 这表明经精制的煤制BHET缩聚性能更可控.

2.2.2 PET切片性能表征

DSC分析(电子支持信息图S7)显示, 煤制PET的玻璃化转变温度和熔点分别为79.7和254.7 $^{\circ}\text{C}$, 高于市售BHET在相同条件下缩聚制备的参照PET的玻璃化转变温度(75.7 $^{\circ}\text{C}$)和熔点(242.6 $^{\circ}\text{C}$). 煤制PET的结晶度为11.3%, 略高于参照PET的结晶度(10.1%).

煤制PET切片、参照PET切片的性能指标及国标标准如表1显示, 煤制PET切片的 M_n 为18911、PDI为2.85、端羧基含量为12.8 mol/t、特性黏度为0.671 dL/g, 均满足纤维级聚酯切片国家标准.

Table 1 Structural and optical properties of PET chips.

Sample	M_n	PDI	Carboxyl group content (mol/t)	Characteristic viscosity (dL/g)	Chromaticity *		
					L	a	b
Coal-based PET	18911	2.85	12.8	0.671	85.0	-1.3	2.5
Reference PET	18716	2.74	19.5	0.679	81.1	0.2	4.9
GB/T 14190—2017	-	-	<35	0.630~0.720	75.0~95.0	From -2.0 to 2.0	From -1.0 to 6.0

* L : Lightness; a : Red-Green Axis; b : Yellow-Blue Axis.

2.3 煤制涤纶性能

2.3.1 熔融纺丝制涤纶

煤制PET切片经充分干燥后熔融纺丝, 并进行3.5倍热牵伸. 初生丝与牵伸丝形貌(图6)显示, 煤制PET与参照PET在纺丝均匀性、牵伸稳定性及纺丝压力波动方面表现相当, 表明煤制PET熔体流动性及可纺性满足工业级纤维生产要求.

2.3.2 涤纶力学性能分析

图7为煤制PET与参照PET牵伸丝的拉伸曲线. 每种样品随机选取5段复丝进行测试, 结果以平均值表示. 2组纤维拉伸曲线高度相似. 煤制涤纶的断裂强度(6.38 cN/dtex)与参照涤纶(6.96 cN/dtex)相差约8%, 断裂伸长率(276.6%)与参照涤纶(309.5%)相差约10%. 结合DSC分析, 煤制PET的玻璃化转变温度稍高, 可能是由于分

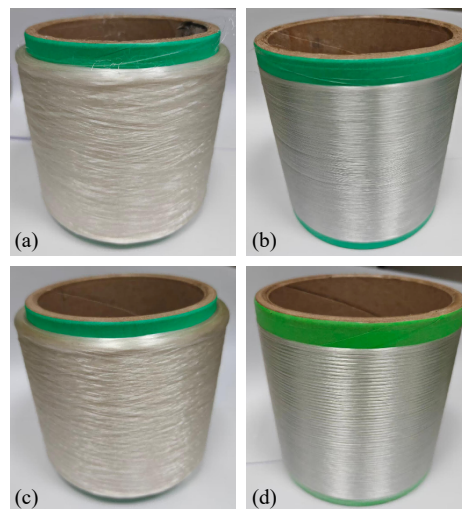


Fig. 6 Morphology of polyester fibers: (a) reference PET before drawing; (b) reference PET after drawing; (c) coal-based PET before drawing; (d) coal-based PET after drawing.

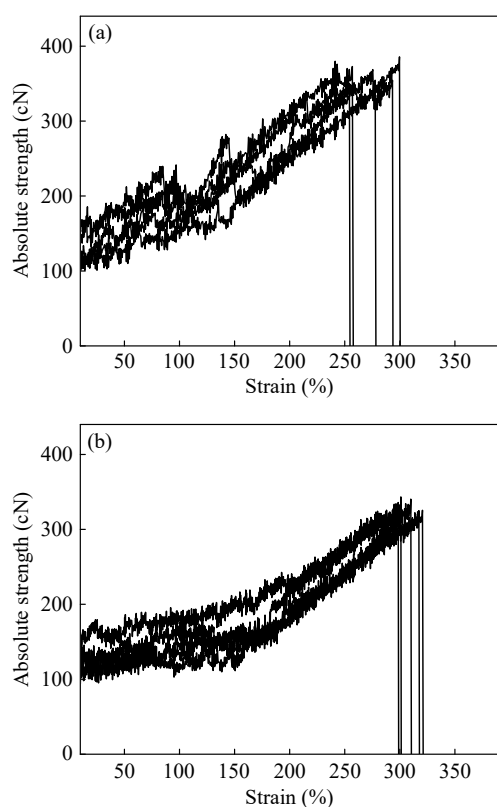


Fig. 7 Tensile curves of drawn fibers prepared from (a) coal-based PET, (b) reference PET.

子链规整性及结晶能力更强。

总体而言，在相同缩聚、纺丝及牵伸条件下，煤制涤纶的断裂强度、延展性及断裂伸长率等性能均与参照样品性能相当，表明经催化与纯化处理的煤制乙二醇满足纤维级聚酯的加工品质需求。

3 结论

煤制乙二醇与对苯二甲酸在酯化过程中易发

生脱水醚化及BHET逐级缩合反应。使用 $^1\text{H NMR}$ 与LC-MS/MS等表征手段，表征了二聚体、三聚体及双[2-(2-羟乙氧基)乙基]封端的BHET单体、二聚体和三聚体等副产物的分子结构，阐明了煤制乙二醇酯化副反应原理与特征，对煤制乙二醇在工业生产中通常采用掺混使用的现象提供了理论依据。

使用钛酸四丁酯催化酯化反应可有效抑制脱水醚化及逐级缩合反应。利用溶解度差异与薄层硅胶过滤分离，有效去除二聚体、三聚体及钛酸四丁酯水解生成的二氧化钛颗粒，获得精制BHET (纯度99.14%)。

以精制BHET为原料，在乙二醇锑催化条件下完成缩聚反应。所得PET切片的玻璃化转变温度、熔融温度、特性黏度、端羧基含量及色度等关键指标均符合纤维级聚酯的技术要求，其整体性能与参照石油基PET的性能相当。

煤制PET经熔融纺丝所得聚酯纤维的断裂强度和断裂伸长率与在相同缩聚、纺丝和牵伸条件下制备的参照纤维的性能相当，满足工业应用标准。

综上所述，本研究从反应行为与材料性能等角度系统评估了煤制乙二醇在聚酯体系中的应用特点及原理，为其在聚酯纤维领域更广泛的应用提供了理论依据。未来将进一步深入研究煤制乙二醇体系中微量杂质的组成及其作用机制、优化反应与纯化工艺降低生产成本，以推动煤制乙二醇在聚酯纤维领域的规模化应用。

REFERENCES

- Huang, W. Q.; Zhang, X.; Yang, S.; Qian, Y. Process design and techno-economic-environmental assessment of the solar high-temperature pyrolysis for producing ethylene glycol from H_2O and CO_2 . *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2025**, 13(39), 16658–16669.
- Enjamuri, N.; Darbha, S. Advances in catalytic conversion of lignocellulosic biomass to ethylene glycol. *Catal. Rev.*, **2024**, 66(4), 1137–1207.
- Li, L.; Wu, L.; Liu, G. L. Two-stage multi-period design and optimization for green ethylene glycol production. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2026**, 65(7), 4013–4024.
- Yue, H. R.; Zhao, Y. J.; Ma, X. B.; Gong, J. L. Ethylene glycol: properties, synthesis, and applications. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41(11), 4218–4244.
- Wei, S. M.; Xu, Y. R.; Ge, X.; Zhu, X. D.; Zhao, J. G.; Liu, J. C.; Sun, H.; Shen, B. X. Kinetics on the integration of methanol aromatization with raffinate oil over ZSM-5/ZSM-11 zeolite. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2021**, 60(50), 18293–18303.

- 6 Yang, Q. C.; Liu, X.; Zhu, S.; Huang, W. Q.; Zhang, D. W. Efficient utilization of CO₂ in a coal to ethylene glycol process integrated with dry/steam-mixed reforming: conceptual design and technoeconomic analysis. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2019**, 7(3), 3496–3510.
- 7 Hao, H.; Zhou, X.; Wang, F.; Wang, G. Effect of carrier size on performance of Cu/SiO₂ catalyst for hydrogenation of dimethyl oxalate under hydrothermal conditions. *Chem. Ind. Eng.*, **2025**, 42(6), 44–52.
- 8 Chu, G.; Fan, Y.; Zhang, D.; Gao, M.; Mei, S.; Yang, Q. Progress in key unit technologies and low-carbon integrated processes of coal to ethylene glycol process. *Chem. Ind. Eng. Prog.*, **2022**, 41(3), 1654–1666.
- 9 Zhang, Y.; Li, G.; Xue, Y. Y.; Dong, J. X. Solid-liquid equilibria, density, viscosity, metastable zone width, and thermal conductivity of a binary system of ethylene glycol and 1,2-butanediol from a coal-to-ethylene glycol process. *J. Chem. Eng. Data*, **2023**, 68(12), 2989–2999.
- 10 Wang, Z. Q.; Xu, Z. N.; Peng, S. Y.; Zhou, Z. F.; Pan, P. B.; Lin, L.; Qin, Y. Y.; Guo, G. C.; Yao, Y. G. New catalysts for coal to ethylene glycol. *Chinese J. Chem.*, **2017**, 35(6), 759–768.
- 11 Yan, J. Q.; Lei, Y.; Li, B. Y.; Zhang, Z. L.; Chen, Y. Q. From fossil to biomass: a comparative sustainability assessment of ethylene glycol production. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2025**, 13(33), 13679–13694.
- 12 孟继承. 煤制乙二醇技术及在聚酯纤维生产中的应用. *纺织导报*, **2018**(6), 45–53.
- 13 Yu, G.; Zhou, Z.; Lv, M.; Qian, S.; Kong, Y.; Zhang, X.; Mao, S.; Liu, M. Qualitative and quantitative nmr analysis of 1,2-butanediol in polymer grade coal-based ethylene glycol. *Chinese J. Magn. Reson.*, **2019**, 36(1), 55–64.
- 14 贾未鸣, 张会成, 吕清林, 王少军, 谷明镡, 关明华. 煤基乙二醇中痕量杂质对UV值的影响. *石油化工*, **2021**, 50(6), 541–546.
- 15 孙红军, 陈思, 黄虎. 对煤制乙二醇产品质量的研究. *山东化工*, **2024**, 53(20), 181–184.
- 16 Chen, L. W.; Chen, J. W. Kinetics of diethylene glycol formation from bis(hydroxyethyl) terephthalate with zinc catalyst in the preparation of poly(ethylene terephthalate). *J. Appl. Polym. Sci.*, **2000**, 75(10), 1229–1234.
- 17 Chen, L. W.; Xu, J. M.; Xue, W. L.; Zeng, Z. X. Mechanism and kinetics of esterification of adipic acid and ethylene glycol by tetrabutyl titanate catalyst. *Korean J. Chem. Eng.*, **2018**, 35(1), 82–88.
- 18 聂小娃, 杨文超, 郭新闻. 乙醇分子内及分子间脱水反应机理的计算化学实验研究. *大学化学*, **2023**, 38(9), 179–187.
- 19 Zhang, H.; Xu, J.; Zhang, X. T. Hydrothermal treatment of wool fibers with tetrabutyl titanate and chitosan. *J. Nat. Fibres.*, **2015**, 12(6), 518–530.

Research Article

Esterification Behavior of Coal-based Ethylene Glycol and Its Application in Polyester Fibers Manufacture

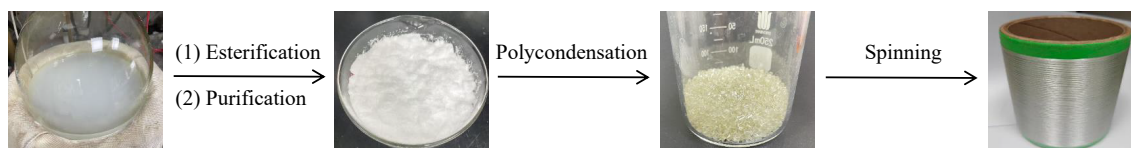
Shuai Cai, Hai-yu Sun, Zhuo Chen, Wei-wei Zuo*

(State Key Laboratory of Advanced Fiber Materials, College of Materials Science and Engineering,
Donghua University, Shanghai 201620)

Abstract To address the deterioration of polyester quality caused by the dehydration etherification of bis(2-hydroxyethyl) terephthalate (BHET) during polyester synthesis from coal-based ethylene glycol (EG), the esterification behavior of coal-based EG with terephthalic acid was systematically investigated. The target product BHET and various by-products formed during the esterification reaction were structurally characterized by proton nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹H-NMR) and liquid chromatograph-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS). These by-products included BHET dimers and trimers, as well as BHET monomers, dimers, and trimers terminated with bis[2-(2-hydroxyethoxy)ethyl] groups. The results revealed the characteristic esterification behavior of coal-based EG. Tetrabutyl titanate was employed as a catalyst to suppress etherification side reactions. Combined with solubility differences and thin-layer silica gel filtration, BHET was effectively separated and purified. The purity of the obtained BHET reached 99.14%, and the residual titanium content was

* Corresponding author: Wei-wei Zuo, E-mail: zuoweimei@dhu.edu.cn

reduced to 147 $\mu\text{g/g}$. Fiber-grade poly(ethylene terephthalate) (PET) was prepared *via* polycondensation of the purified BHET and subsequently processed into polyester fibers by melt spinning. The tensile strength and elongation at break of the obtained fibers were comparable to those of fibers prepared from commercial BHET under the same polymerization and spinning conditions. These results demonstrate that, through appropriate esterification catalysis and BHET purification, coal-based ethylene glycol shows strong potential for application in the production of polyester fibers.



Keywords Coal-based ethylene glycol; Coal-based ethylene glycol esterification; Coal-based poly(ethylene terephthalate); Coal-based polyester fiber