超临界 CO_2 萃取反应合成碳酸二甲酯

崔洪友[1,2]， 王 涛[1]， 戴猷元[1]

(1. 清华大学化工系，北京 100084；2. 山东理工大学化学工程学院，山东 淄博 255049)

摘 要：实验测定了不同条件下碳酸二甲酯(DMC)、甲醇、乙二醇(EG)、碳酸乙烯酯(EC)在超临界相和液相中的分配系数，计算了 DMC 相对于其他组分的分离因子. DMC 相对于甲醇的分离因子随 EC 浓度的升高而降低，随 DMC 和 EG 含量增加而升高，随压力增加而增大，随温度升高而变小. 这种变化规律表明利用超临界萃取与反应耦合提高酯交换反应转化率的前提是：(1) 反应体系中 DMC 的浓度要高，即进料中环氧乙烷(EO)的浓度要高，且 EC 转化率要高；(2) 低的反应温度和高的反应压力. 在 160℃和 5~20 MPa 下，以环氧乙烷、甲醇和 CO_2 为原料，考察了超临界 CO_2 萃取与反应相耦合提高酯交换反应转化率的可行性. 研究结果表明，DMC 与甲醇间的分离因子是影响超临界萃取反应操作过程中 DMC 收率的关键因素. 采用耦合技术可以提高 DMC 的单级收率约 4%以上.

关键词：碳酸二甲酯；超临界萃取；超临界反应；一步酯交换法；耦合

中图分类号：TQ225.52 **文献标识码**：A **文章编号**：1009−606X(2006)04−0531−08

1 前 言

碳酸二甲酯(DMC)是一种用途广泛的绿色化学品，其主要工业合成方法有光气法、氧化羰基化法和酯交换法[1]. 其中，酯交换法不仅生产过程清洁、安全，而且因耦合了工业上的环氧化物—环氧乙烷(EO)或环氧丙烷(PO)水合制备二元醇—乙二醇(EG)或 1,2−丙二醇的工艺，在经济上具有竞争优势，也是目前国内 DMC 的主要合成方法[2]. 目前工业化的酯交换法系采用两步法，即先由环氧化物与 CO_2 反应生成碳酸乙烯酯(EC)或碳酸丙烯酯(PC)，EC 或 PC 与甲醇进行酯交换反应生成 DMC 和相应的二元醇. 一步法是以 EO 或 PO、甲醇和 CO_2 为原料，在同一反应器中直接合成 DMC 的方法. 相对于两步法，一步法生产工艺更简单，设备投资更低. 近年来一步酯交换法逐渐引起了人们的关注[3−9]，并已开发成功小试生产工艺，DMC 的单程收率和选择性也达到了两步法的水平[5].

在酯交换法合成 DMC 过程中，酯交换反应是可逆反应，是影响单位设备生产能力和产品成本的重要因素. 两步法工艺采用反应精馏技术打破反应平衡、提高 DMC 的收率，即从反应精馏塔中部不断加入甲醇/EC(摩尔比)大于 4 的 EC−甲醇溶液，利用 DMC 和甲醇生成共沸物的特点，不断从反应体系中移出产物 DMC，同时不断从塔底移出 EG[10,11]. 目前尚未见一步酯交换法合成 DMC 中采用反应精馏技术的报道.

超临界 CO_2 已被广泛用于有机物的提取与分离. 一步酯交换法合成 DMC 的研究结果表明，酯交换反应可以在超临界 CO_2 条件下高选择性、高转化率地进行[5]. 同时，实验观察到在反应体系中存在超临界 CO_2 相和液相，一步酯交换反应主要在溶有催化剂的液相中进行[6]，DMC 和甲醇都极易溶于超临界 CO_2 相中. 由此得到启发，如果将酯交换反应与超临界萃取技术相结合，有可能打破反应平衡，提高目标产物 DMC 的收率. 本工作以环氧乙烷为原料，对超临界 CO_2 萃取与反应相耦合一步连续合成 DMC 的可行性进行了实验考察和理论探讨.

2 实 验

2.1 化学试剂

碳酸二酯(分析纯，纯度>99%, Acros 公司)，碳酸乙烯酯(分析纯，纯度>99%, Acros 公司)，环氧乙烷(分析纯，98%，常州市新华活性材料研究所)，无水甲醇(分析纯，99.7%，北京化工厂)，CO_2(99.9%，北京分析仪器厂)，乙二醇独甲醚(分析纯，99.0%，北京化工厂)，乙二醇(分析纯，纯度>99%，北京益利精细化学品有限公司)，正丁醇(分析纯，纯度>99%，北京化工厂)，KI(分析纯，98.8%，北京化工厂)，K_2CO_3(分析纯，99.9%，北京化工厂). 所有试剂使用前未经进一步处理.

2.2 实验方法

所有实验均在如图 1 所示的自制超临界反应装置中进行. 该装置主要由 1 个 200 mL 的带视镜和电磁搅拌的高压反应釜、1 套 CO_2 输送系统、1 台输送 EO−甲醇溶液的 HPLC 平流泵、2 个背压调节阀和 1 套超临界相、液相反应产物的取样系统组成.

当进行超临界反应萃取连续操作时，用 HLPC 泵以

收稿日期：2005−08−09，**修回日期**：2005−09−26
基金项目：山东省中青年科学家科研奖励基金资助项目(编号：2005BS05009)
作者简介：崔洪友(1968−)，男，山东省青州市人，博士，副教授，主要从事化学工程与技术研究，Tel: 0533-2781925-1, E-mail: cuihy@sdut.edu.cn.

一定流量不断地向反应器内加入 EO–甲醇溶液，同时，用 CO_2 输送泵不断向反应器内补加 CO_2. CO_2 的加入量和反应器内压力通过背压调节阀 R2 自动控制，液相产物流量通过调节出口阀的开度控制. 为了保证反应器内的物料处于稳定状态，反应器内的相界面通常控制在视镜的可观察范围内. 萃取相和液相的反应产物分别从反应器顶部和底部连续不断移出，并收集于锥形瓶中，以备分析用.

进行分配系数测定时，为了取样方便，在反应器的上、下部各设置了一段取样管(图 1). 背压调节阀设置为全开状态. 取样时，先关闭阀 V2 和 V4，打开阀 V1 和 V3，放入一定的料液达压力平衡后，关闭阀 V1 和 V3，经冷却 15 min 后，打开阀 V2 和 V4，缓慢放出料液并收集于集液瓶中. 从反应器上部得到的超临界相试样收集于集样瓶 SC1 中，从下部得到的液相试样收集于集样瓶 SC2 中. 采集样组成用气相色谱分析.

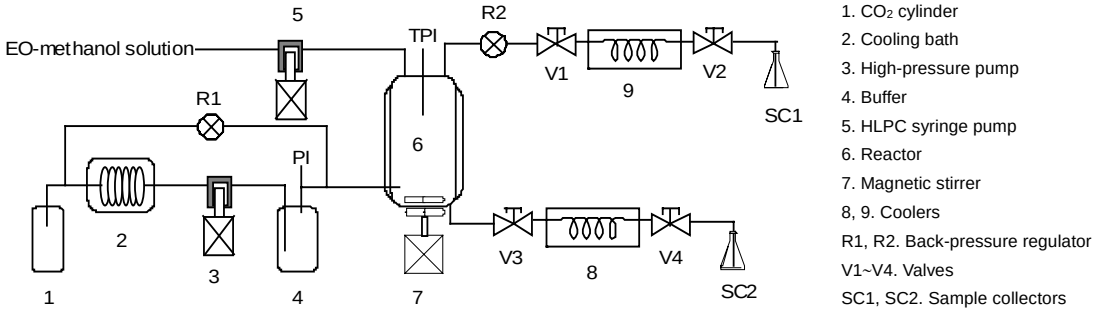

图 1 实验装置流程示意图

Fig.1 Schematic diagram of the experimental setup

2.3 分析

所有样品均采用配有氢火焰离子检测器(FID)的 HP6890 气相色谱仪分析，色谱柱为 HP-FFAP(25.0 m×320 μm×0.50 μm，最高可适用温度为 240℃). 采用程序升温法，先于 60℃保持 1.5 min，然后以 35℃/min 从 60℃程序升温至 200℃，并保持 2 min. 汽化室温度 250℃，检测室温度 220℃. 载气为高纯氮气(纯度>99.99%)，流速 1.5 L/min，进样量 0.2 μL. 以正丁醇为内标物.

3 结果与讨论

3.1 分配系数的测定

物质在超临界 CO_2 相和液相中分配系数的大小是决定该物质能否进行萃取分离的关键因素. 两种物质在两相中的分离因子(分配系数之比)的大小决定了其能否进行有效萃取分离. 一步法合成 DMC 是一个多组分、较强极性和处于高压状态下的反应体系，对于这样一个热力学基本数据相当匮乏的体系，进行全面的相平衡研究或热力学计算是困难的. 为了探究超临界萃取与反应技术耦合的可行性，对由 DMC、甲醇、EC, EG 和 CO_2 组成的模拟体系中各组分在两相中的分配系数进行了实验测定.

分配系数 D_i 和分离因子 f_{ij} 分别按下式计算：

$$D_i = x_{i,\mathrm{g}} / x_{i,\mathrm{l}} , \tag{1}$$

$$f_{ij} = D_i / D_j . \tag{2}$$

其中，i, j 代表组分甲醇、DMC 及 EG 或 EC，$x_{i,\mathrm{g}}, x_{i,\mathrm{l}}$ 分别表示组分在气相、液相中的摩尔分率.

3.2 EC 含量的影响

在 160℃和 15 MPa 下测定了不同 EC 含量对各组分在两相中分配系数的影响. 每次实验时，投入反应器的模拟溶液 DMC 和 EG 的摩尔分率恒定在 0.02，而 EC 的摩尔分率在 0.02~0.12 范围内改变；相应地，甲醇摩尔分率稍微下降. 每次实验时，将 50 mL 模拟溶液加入反应器中，在 1000 r/min 的搅拌速率下平衡 60 min，然后停止搅拌静置 15 min，分别从反应器的上部和下部各取样 1 mL，分析其中的各物质含量. 每个实验条件下做 2 次，取其结果的平均值.

由图 2(a)的实验结果可以看出，随着 EC 含量的增加，甲醇在超临界 CO_2 相和液相中的分配系数变大，DMC 的分配系数基本不变，EG 分配系数稍有变大，而 EC 分配系数则变小. 从分配系数的大小来看，甲醇更多地存在于超临界相中，DMC 在超临界相中含量比液相中稍高，而 EG 和 EC 则主要留在液相中.

图 2(b)给出了 EC 含量对 DMC–甲醇、DMC–EG 和 DMC–EC 之间分离因子的影响. DMC–甲醇之间的分离因子随 EC 含量的增加而下降，DMC–EG 间的分离因子随 EC 含量下降更明显一些，DMC–EC 间的分离因子随

EC 含量增加而增加. 这表明，在反应体系中，EC 转化率越低，越不利于超临界 CO_2 对 DMC 和甲醇间的萃取分离. 反之，反应体系中 EC 的转化率越高时，产物 DMC 才能有选择性地从反应体系中及时移出，从而起到促进酯交换反应正向进行的目的. 即酯交换反应越接近于反应平衡，超临界萃取反应的效果越好，这就要求连续反应过程中要有足够的停留时间.

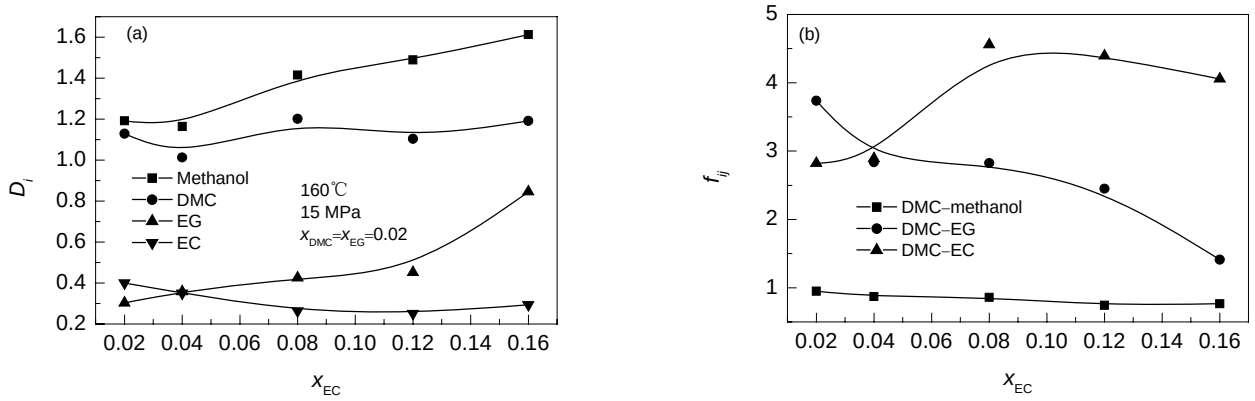

图 2 EC 含量对分配系数和分离因子的影响

Fig.2 Effect of EC content on separation coefficients and separation factors

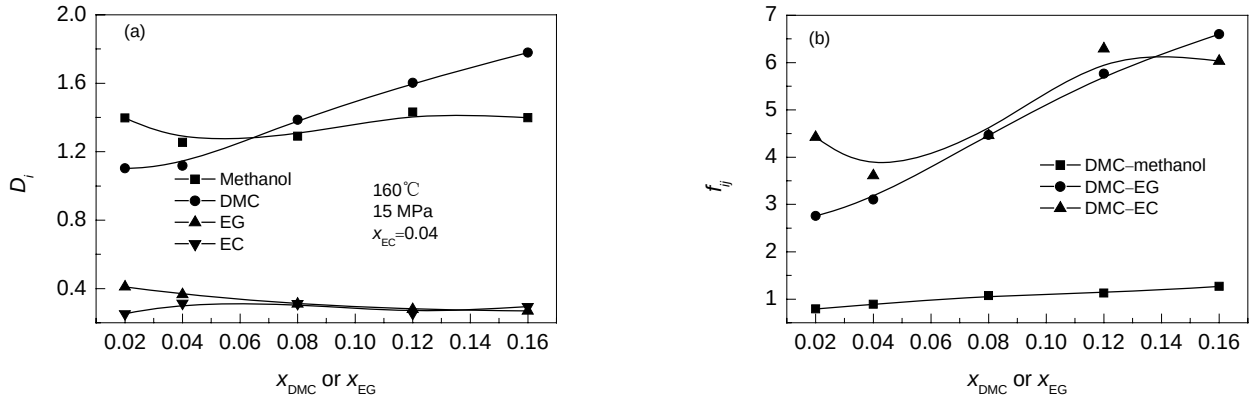

图 3 DMC 或 EG 含量对分配系数和分离因子的影响

Fig.3 Effects of DMC and EG contents on separation coefficients and separation factors

3.3 DMC 和 EG 含量的影响

图 3(a)反映了在 160℃和 15 MPa 条件下，当 EC 摩尔分率固定在 0.04 时，不同 DMC 和 EG 的摩尔分率(0.02~0.16)对分配系数的影响. 考虑到酯交换反应中 DMC 和 EG 是等摩尔产生的，配制溶液中 DMC 和 EG 的摩尔分率也是相等的. 从图可以看出，当增加 DMC 和 EG 的含量时，甲醇在两相中的分配系数变化较小，基本保持在 1.2~1.4 之间；DMC 的分配系数随溶液中 DMC 浓度的增加而明显变大；EG 和 EC 的分配系数随 DMC 和 EG 浓度的增加而下降. 这表明，当酯交换反应生成的 DMC 和 EG 浓度越高时，越有利于 DMC 从超临界相中萃取出来，而 EG 和 EC 趋于留在液相中，超临界萃取与反应耦合更有利于提高酯交换反应的转化率.

图 3(b)给出了 DMC 和 EG 含量对 DMC 分离因子的影响. 随着 DMC 和 EG 浓度升高，DMC 相对于甲醇、EG 和 EC 的分离因子都明显增加，DMC 相对于甲醇的分离因子也不断增加. 因此，为了有效地萃取 DMC，只有保证较高的酯交换反应转化率才能获得好的分离效果. 此外，进料 EO–甲醇溶液中的 EO 浓度不宜过低，以保证反应体系中较高的 DMC 浓度.

3.4 压力的影响

压力直接影响超临界 CO_2 的密度，影响超临界相对各种物质的溶解能力，因而对分配系数也有较为明显的影响. 图 4(a)给出了 160℃下压力对相间分配系数的影响. 混合溶液中 EC, DMC 和 EG 的摩尔分率各为 0.04. 从图可以看出，甲醇和 DMC 在两相中的分配系数随压力升高呈先增大后减小的趋势，但变化不显著；EC 和

EG 在两相中的分配系数随压力的升高而变大. 图 4(b)给出了DMC相对于各物质分离因子随压力的变化规律. 升高压力，DMC 相对于甲醇的分离因子变大，而相对于 EG 和 EC 的分离因子变小. 同时还可以看出，当压力接近 20 MPa 时，DMC 相对于各物质的分离因子都趋于 1. 因此，过高的压力对于萃取和反应的耦合是不利的. 图中 DMC 相对甲醇分离因子较小是由于体系中的 DMC 含量很低所致.

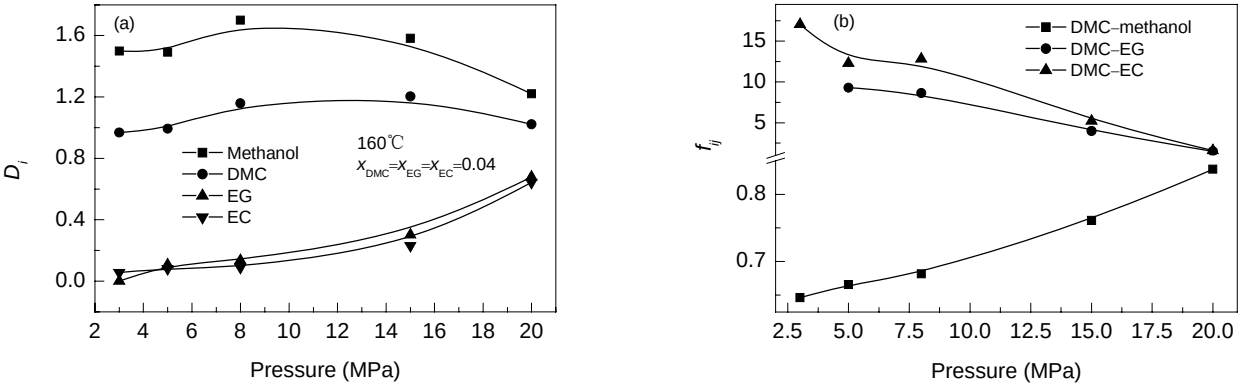

图 4 压力对分配系数和分离因子的影响

Fig.4 Effect of pressure on separation coefficients and separation factors

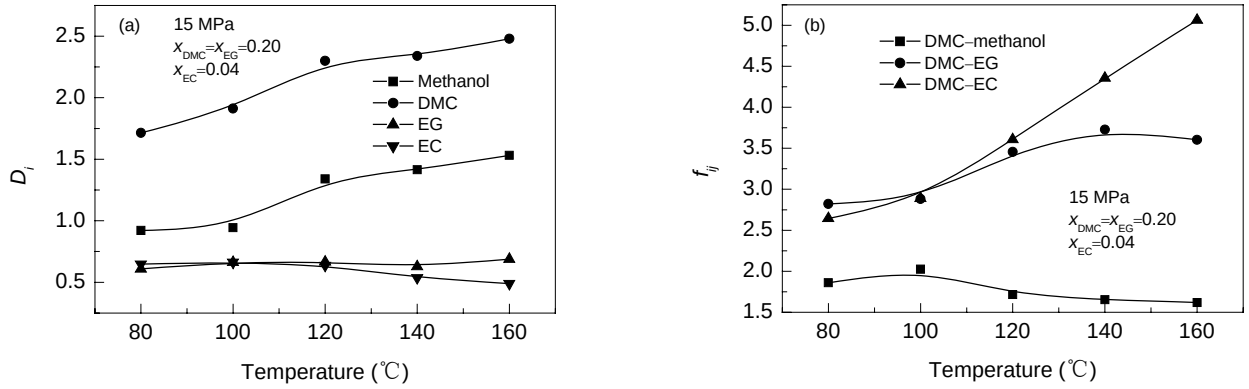

图 5 温度对分配系数和分离因子的影响

Fig.5 Effect of temperature on separation coefficients and separation factors

3.5 温度的影响

在压力不变的情况下，升高温度会降低 CO_2 的密度，增加各物质的蒸汽压. 图 5 给出了 15 MPa 下温度对分配系数和分离因子的影响. 溶液中的 DMC 和 EG 的摩尔分率为 0.20, EC 的摩尔分率为 0.04.

从图5(a)可以看出，当温度从80℃升高到160℃时，甲醇在两相中的分配系数从 0.9 增大到 1.5 左右，DMC 的分配系数从 1.7 增大到 2.5, EC 的分配系数稍有下降，而 EG 的分配系数基本不变. 这与各物质的沸点大小顺序是一致的，即沸点越高，其分配系数受温度的影响越小.

图 5(b)的实验结果表明，温度对 DMC 的分离因子有双重影响. 一方面，DMC 相对于 EG 和 EC 的分离因子随温度升高而变大，有利于 DMC 从产物中移出；另一方面，升高温度降低了 DMC 对甲醇的分离因子，不利于选择性地从反应体系中移出 DMC. 这是因为甲醇的沸点比 DMC 低，升高温度对甲醇蒸汽压的升高影响更明显. 因此，进行超临界萃取与反应耦合时，必须综合考虑温度对分离效果的影响.

需要指出的是，图 5(b)的结果是在 DMC 含量较高时得出的. 图中 DMC 对甲醇的分离因子在各种温度下都在 1.5~2.0 之间，这进一步表明较高的 DMC 浓度有利于提高其相对于甲醇的分离因子，也表明通过萃取与反应相耦合来提高酯交换反应的转化率是可行的.

此外，实验还发现，当体系中含有 KI 或 K_2CO_3 等无机盐(一步酯交换反应的催化剂)时，会明显地增加 DMC 相对于甲醇的分离因子. 这可能与 DMC 为非质子化溶剂、而甲醇为质子化溶剂有关.

3.6 超临界萃取反应连续合成 DMC

将超临界萃取与反应相耦合的目的是利用超临界 CO_2 对 DMC 的萃取作用，尽可能将反应产物 DMC 萃取，而将原料甲醇留在反应器内，从而使酯交换反应平衡向右移动，提高 DMC 的收率. 因此，DMC 相对于甲醇的分离因子对提高耦合效果至关重要. 由前面的讨论可知，温度、压力及溶液组成对 DMC–甲醇间的分离因子都有着不同的影响. 反应液中 EC 的含量越低，DMC 和 EG 的含量越高，DMC–甲醇间分离因子越大，这就要求酯交换反应越靠近平衡越好. 温度越高，DMC 相对于甲醇的分离因子越小，这就要求反应应尽可能在低温下进行，才能获得较高的分离因子. 但是，当停留时间一定时，过低的反应温度会导致低的 EC 转化率，使酯交换反应远离平衡. 实验表明，反应在 160 ℃比较适宜. 在此温度下，停留时间选择在 120 min 以上比较适宜.

压力对一步酯交换反应有直接影响，主要表现为[8]：(1) 影响酯交换反应进行的速度；(2) 影响反应产物的选择性. 压力越高，DMC–甲醇分离因子越大，但压力过高对酯交换反应存在很强的抑制作用. 因此，本工作对不同压力下的超临界萃取反应连续合成 DMC 进行了研究.

图 6 是不同压力下超临界萃取反应的实验结果. 实验是在 160 ℃、停留时间 200 min 的条件下进行的. 进料为 20%(ω) EO–甲醇溶液，流量 0.25 mL/min，萃取相产物/液相产物质量比为 1.2. 从图 6(a)可以看出，15 MPa 下的实验结果最好，DMC 的收率平均可达 80%左右. 压力过低有利于副产物乙二醇独甲醚(ME)的生成，压力过高对酯交换反应的抵制作用太强，限制了其反应速度[6]，所以不利于提高 DMC 的收率. 图 6(b)的结果表明，在进行超临界萃取反应操作时，在过低或过高反应压力下，对于降低 ME 的收率都是不利的. 在 15 MPa, ME 的收率最低，平均在 2.5%左右. 这与一步酯交换法合成 DMC 的宏观反应动力学研究结果[8]是相吻合的.

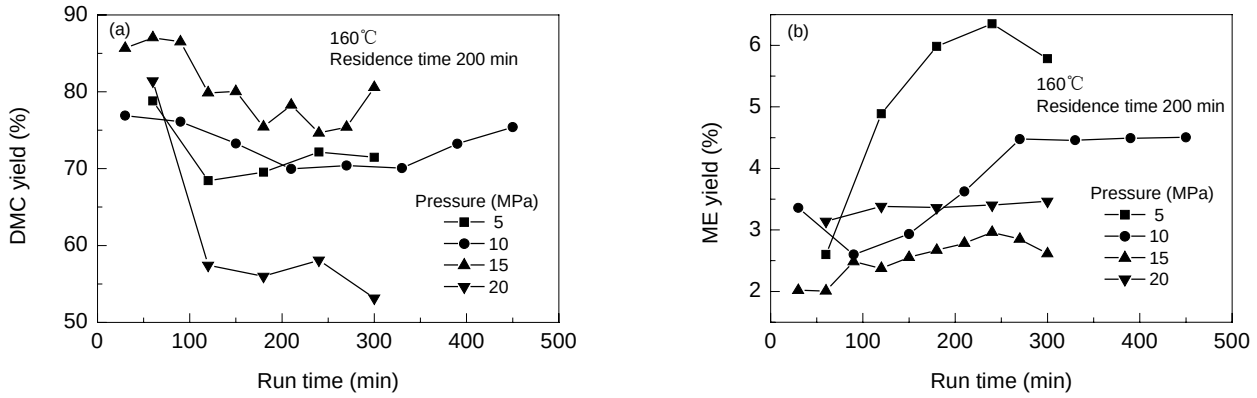

图 6 压力对 DMC 和 ME 收率的影响

Fig.6 Effect of pressure on DMC and ME yield

当反应压力低于 15 MPa 时，DMC 的收率比较稳定，说明在停留时间(Residence time)为 200 min 的条件下，萃取与反应可以相匹配，反应器内的操作状态基本处于稳定. 然而，在 20 MPa 下进行连续萃取反应操作时，DMC 收率不断下降. 这表明，在过高的压力下，压力对酯交换反应的强抑制作用[6]降低了反应速度，使生成的 DMC 量小于萃取移出的 DMC 量，从而导致 DMC–甲醇分离因子下降，大量的甲醇被萃取，不利于酯交换反应正向进行. 此时，反应器内的物料处于不稳定状态，无法达到萃取与反应相匹配.

3.7 超临界萃取反应过程分析

研究表明，反应过程中存在两个相：CO_2 高度溶胀的液相和以 CO_2 为主要组成的超临界相，如图 7 所示. 由于催化剂 KI 和 K_2CO_3 在液相中是可溶的，而在超临界相中的溶解度极小，反应主要在液相中进行. 整个过程是一个超临界相–液相反应.

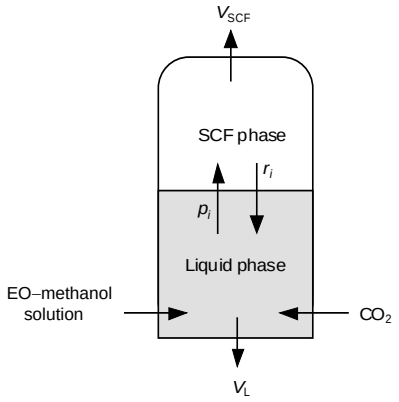

图 7 过程分析

Fig.7 Process analysis

进行超临界反应萃取时，反应物 EO–甲醇溶液和 CO_2 连续进入反应器，同时，富含反应产物的超临界 CO_2 相 V_{SCF}(体积流量)和液相反应产物 V_L(体积流量)连续地从反应体系中移出. 进入体系的反应物在搅拌作用下首先进行两相间的分配，随着反应的进行，液相中反应物浓度不断下降，产物浓度不断增加，同时，超临界相中的反应物不断向液相中转移，液相中的产物也不断向超临界相中传递，并最终达到一个稳定状态.

为了简化模型，结合实验结果作以下假设：

(1) 整个过程处于稳态. 即在整个反应过程中，液相和超临界相的相比保持不变，且反应器内各物质的浓度不随时间变化；

(2) 反应器内的温度和压力均匀一致，不随时间和位置变化；

(3) 各物质在超临界相或液相中浓度均匀，在相内都不存在传质阻力；

(4) 在相界面上各物质浓度达到分配平衡；

(5) 酯交换反应是整个过程的控制步骤. 鉴于一步法合成 DMC 过程中，第一步的反应是一快速反应，反应过程的控制步骤是酯交换反应[8]；

(6) 忽略副反应；

(7) 基于以上假设，反应内各种物质的量和浓度应满足以下关系：

A. 物料衡算关系

利用反应计量关系作物料衡算，选用摩尔量为基准，对 CO_2 和甲醇以外的其他物质进行物料衡算，则有

$$1\ \text{mol EO} \rightarrow 1\ \text{mol EC} \rightarrow 1\ \text{mol DMC} + 1\ \text{mol EG}, \quad (3)$$

进入反应器的 EO 摩尔数等于离开反应器的 DMC 与 EC 摩尔数之和：

$$n_R = n_S + n_L, \quad (4)$$

式中 n_R, n_S 和 n_L 分别表示单位时间内进料中 EO 的摩尔数、超临界萃取物中 DMC 和 EC 摩尔数之和与液相反应产物中 DMC 和 EC 的摩尔数之和.

B. 相平衡关系

$$y_i = D_i x_i, \quad (5)$$

式中，y_i, x_i 分别为超临界相和液相产物中 i 组分的摩尔分率，D_i 表示 i 组分在超临界相和液相间的分配系数，是溶液组成 C_j (mol/L)、温度 T(K)和压力 p(MPa)的函数，i, j 代表 EO、甲醇、DMC 及 EC 或 EG.

C. 反应动力学关系

$$C_i = f\left(C_j, T, p, t\right). \quad (6)$$

各物质浓度可结合反应动力学经验关联式求取[8]. 为考察萃取对反应的促进作用，在此作简化处理，假定反应停留时间足够长，反应始终处于平衡状态.

由模拟体系分配系数的测定结果可知，EC 和 EG 在超临界相和液相间的分配系数一般在 0.2~0.4 之间，在此近似取 0.3；DMC 和甲醇在两相的分配系数一般在 1.0~2.0 之间，DMC 相对于甲醇的分离因子一般在 0.8~2.0 之间. 由实验测得在 160℃, 15 MPa 时，反应平衡常数为 0.10. 图 8 给出了分离因子对萃取反应中 DMC 收率的影响. 从图可以看出，在甲醇分配系数一定的情况下，DMC 相对甲醇的分离因子越大，DMC 收率越高，对酯交换反应平衡的拉动作用越强. 甲醇的分配系数越大，DMC 收率越低，对促进反应平衡越不利. 当 DMC 分离因子等于 1 时，即没有萃取与反应耦合作用，DMC 最大收率为 73%左右，而在萃取反应操作及 160℃和 15 MPa 时，甲醇的实际两相分配系数约在 1.2, DMC 相对于甲醇的分离因子约在 1.8, DMC 的收率可提高到 77%左右.

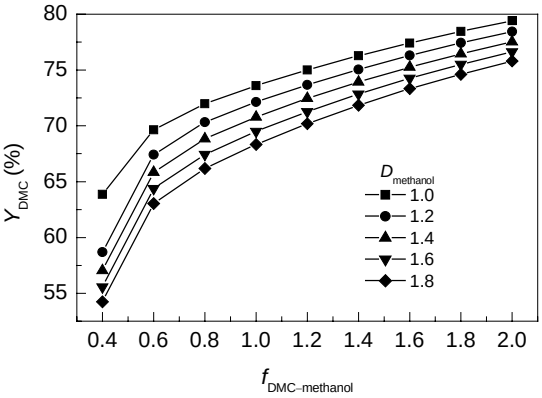

图 8 DMC–甲醇分离因子对 DMC 收率的影响

Fig.8 Effect of DMC–methanol separation factor on DMC yield

表 1 为 160℃, 15 MPa 时有/无超临界萃取作用下实验结果与模型预测结果的比较. 在无超临界萃取作用下，实验结果比预测偏低，这是由于模型是基本反应平衡算出的，而实验中不可能达到完全的反应平衡. 反应停留时间越长，酯交换反应越接近于反应平衡，故停留时间为 250 min 时的 DMC 收率比停留时间为 167 min 时高. 在有超临界萃取作用下得到的实验结果比模型预测稍高，这是由于反应釜内液相中的 DMC 浓度比无超临界萃取作用下的平衡浓度低，因此在反应操作未达稳态之前，所得产物中的 DMC 浓度高于其平衡浓度，由此计算出的 DMC 收率也比实际值偏高. 随着反应运行时间的延长，这种影响会越来越弱.

表 1 有/无萃取作用下连续合成 DMC 比较

Table 1　Experimental comparison in the cases of with and without supercritical extraction

Item	X_{EO} (%)	Y_{DMC} (%)	
		Experimental	Predicted
Without supercritical extraction[1)]	100	69.0	73
Without supercritical extraction[2)]	100	65.9	73
With supercritical extraction[3)]	100	80.3	77

Note: 160℃, 15 MPa; KI/K_2CO_3=1:1 (mass ratio) as a catalyst with a concentration of 4.0%(ω) in the reaction mixture; feed 20%(ω) EO–methanol solution; load volume in the reactor 50 mL; stirring rate 900 r/min; 1) Run time 250 min; 2) Run time 167 min; 3) Run time 200 min, 20%(ω) EO–methanol solution feed rate 0.25 mL/min; phase ratio of extraction effluent to liquid effluent 1.2 (in volume).

4　结 论

DMC、甲醇、EC 和 EG 的浓度、温度及压力对各物质在两相(超临界 CO_2 相和液相)间的分配系数和分离因子都有一定的影响. DMC 相对于甲醇的分离因子随 EC 浓度增大而降低，随 DMC 和 EG 含量增大而增大，随压力增加而增大，随温度升高而变小. 因此，酯交换反应中，EC 的转化率越高，DMC 收率越高，则 DMC 与甲醇的分离因子越大. 此外，反应器进料中 EO–甲醇的浓度不宜过低，以保证较高的 DMC 浓度.

将超临界 CO_2 萃取与超临界反应相耦合，以打破酯交换反应平衡限制、提高 DMC 收率是可行的. 采用超临界萃取反应操作可提高 DMC 的收率约 4%以上. DMC 相对于甲醇的分离因子是影响超临界萃取反应合成 DMC 收率的关键因素.

由于实验采用的是单级萃取反应操作，DMC 收率的提高程度还较低，这一问题有望通过采用多级萃取反应塔得以解决. DMC 与甲醇间的分离因子是影响超临界萃取反应过程中 DMC 收率提高的一个关键因素. 如何提高 DMC–甲醇分离因子仍需进一步研究. 由于在较低温度下该分离因子更大，寻找在低温下更有效的催化剂是一种解决问题的途径.

参考文献：

[1] 肖翠玲，王艳花，董树生. 21 世纪的绿色基础化学原料 —碳酸二甲酯 [J]. 化工进展, 2000, (2): 40–42.

[2] 朱云峰，田恒水，郝晔. 酯交换法碳酸二甲酯生产技术的市场分析 [J]. 现代化工, 2004, 24(5): 58–61.

[3] Bhanage B M, Fujita S, Ikushima Y, et al. Synthesis of Dimethyl Carbonate and Glycols from Carbon Dioxide, Epoxides, and Methanol Using Heterogeneous Basic Metal Oxide Catalysts with High Activity and Selectivity [J]. Appl. Catal. A: General, 2001, 219: 259–266.

[4] Bhanage B M, Fujita S, Ikushima Y, et al. Synthesis of Dimethyl Carbonate and Glycols from Carbon Dioxide Epoxides, and Methanol Using Heterogeneous Mg Containing Smectite Catalysts: Effect of Reaction Variables on Activity and Selectivity Performance [J]. Green Chem., 2003, 5(1): 71–75.

[5] Cui H Y, Wang T, Wang F J, et al. One-pot Synthesis of Dimethyl Carbonate Using Ethylene Oxide, Methanol, and Carbon Dioxide under Supercritical Conditions [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2003, 42(17): 3865–3870.

[6] Cui H Y, Wang T, Wang F J, et al. Transesterification of Ethylene Carbonate with Methanol in Supercritical Carbon Dioxide [J]. J. Supercrit. Fluids, 2004, 30: 63–69.

[7] Chang Y H, Jiang T, Han B X, et al. One-pot Synthesis of Dimethyl Carbonate and Glycols from Supercritical CO_2, Ethylene Oxide or Propylene Oxide, and Methanol [J]. Appl. Catal. A: General, 2004, 263: 179–186.

[8] Cui H Y, Wang T, Wang F J, et al. Kinetic Study on the One-pot Synthesis of Dimethyl Carbonate in Supercritical CO_2 Conditions [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2004, 43(24): 7732–7739.

[9] Li Y, Zhao X Q, Wang Y J. Synthesis of Dimethyl Carbonate from Methanol, Propylene Oxide and Carbon Dioxide over KOH/4A Molecular Sieve Catalyst [J]. Appl. Catal. A: General, 2005, 279: 205–208.

[10] 施云海，乐清华，许振良. 用反应蒸馏技术制备碳酸二甲酯 [J]. 齐鲁石油化工, 2000, 28(1): 23–26.

[11] Fang Y J, Xiao W D. Experimental and Modeling Studies on a Homogeneous Reactive Distillation System for Dimethyl Carbonate Synthesis by Transesterification [J]. Sep. Purif. Technol., 2004, 34: 255–263.

Continuous Synthesis of Dimethyl Carbonate by Supercritical CO_2 Extractive Reaction

CUI Hong-you[1,2], WANG Tao[1], DAI You-yuan[1]

(*1. Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China*;

2. School of Chemical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo, Shandong 255049, China)

Abstract: Dimethyl carbonate (DMC) is an important green chemical. The distribution coefficients of DMC, methanol, ethylene glycol (EG) and ethylene carbonate (EC) between the supercritical CO_2 phase and the liquid phase in the one-pot synthesis of DMC were determined under various conditions, and the separation factors of DMC corresponding to methanol, EG and EC were calculated. The experimental results showed that DMC–methanol separation factor decreased with EC content in the mixture, increased with the contents of DMC and EG, enhanced with pressure and declined with temperature. These results indicated that the prerequisites of supercritical extractive reaction to promote the transesterification conversion were: (1) keeping high DMC concentration in the reaction mixture, namely, relatively high EO/methanol ratio in the feed solution and high EC conversion rate; (2) low reaction temperature and high reaction pressure. The feasibility of one-pot continuous synthesis of DMC by supercritical extractive reaction was explored using EO, methanol and CO_2 as raw materials at 160℃ in the pressure range of 5~20 MPa. Both the experimental results and process analysis showed that DMC–methanol separation factor is a key factor which affects DMC yield in the supercritical extractive reaction. Supercritical extractive reaction could get more than 4% DMC yield in single-stage compared with that without supercritical extraction.

Key words: dimethyl carbonate; supercritical extraction; supercritical reaction; one-pot transesterification; coupling