

KF/ γ -Al₂O₃ 催化酯交换反应精馏的研究

张学玲,陶宁,张少峰*,田朝玉
(河北工业大学,天津 300131)

摘要:为克服酯交换反应精馏中均相催化剂与体系难分离等缺陷,以 γ -Al₂O₃ 为载体,氟化钾为活性中心,通过等体积浸渍法制备不同焙烧温度下的 KF/ γ -Al₂O₃ 固体碱催化剂,并利用 XRD、FTIP 对催化剂进行表征。通过反应精馏的方法对 KF/Al₂O₃ 催化碳酸乙烯酯的酯交换成碳酸二甲酯进行研究,考察了反应精馏过程中回流比、进料空速及原料摩尔比对碳酸乙烯酯转化率的影响。结果表明,回流比、进料空速与原料摩尔比优化值分别为 5、0.09 h⁻¹ 和 5 时,碳酸乙烯酯的转化率为 95.44%。

关键词:反应精馏;KF/ γ -Al₂O₃;碳酸二甲酯;碳酸乙烯酯;转化率

中图分类号:TQ225.24

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)11-0149-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.11.032

Study on transesterification reactive distillation catalyzed by KF/ γ -Al₂O₃

ZHANG Xue-ling, TAO Ning, ZHANG Shao-feng*, TIAN Chao-yu
(Hebei University of Technology, Tianjin 300131, China)

Abstract:In order to overcome the defect that the separation between homogeneous catalyst and system is difficult in the transesterification reactive distillation, KF/ γ -Al₂O₃ solid base catalysts are prepared by using γ -Al₂O₃ as carrier and potassium fluoride as active center under different calcination temperatures. The catalyst samples are characterized by XRD and FTIP. The transesterification reactive distillation method is used to convert ethylene carbonate into dimethyl carbonate over KF/Al₂O₃ samples. Effects of reflux ratio, feed space velocity and the molar ratio of raw materials on the conversion rate of ethylene carbonate in reactive distillation are studied. The results show that the optimum values of reflux ratio, feed space velocity and the molar ratio of raw materials are 5, 0.09 h⁻¹ and 5, respectively. Under these conditions, the conversion rate of ethylene carbonate can reach 95.44%.

Key words:reactive distillation; KF/ γ -Al₂O₃; dimethyl carbonate; ethylene carbonate; conversion rate

碳酸二甲酯(Dimethyl Carbonate, DMC)是备受关注的绿色化学品,因含有多种官能团,广泛应用于医药、农药、电子化学品、食品添加剂等领域^[1-3]。传统光气法合成 DMC 工艺已经被淘汰,取而代之的是甲醇氧化法、尿素醇解法、酯交换法等。酯交换法制备 DMC 工艺的反应条件温和且原料、产物对环境友好,工艺路线成熟,投资小。碳酸乙烯酯(Ethylene Carbonate, EC)与甲醇的酯交换反应合成 DMC,联产乙二醇,相比传统的环氧乙烷直接合成乙二醇,无论从经济角度还是环境角度,酯交换法是极具有发展潜力的新工艺^[4-5]。由于该工艺使用甲醇钠作催化剂,导致反应体系后续分离复杂、管道堵塞等问题^[6]。非均相催化剂可避免这些问题,近年来,学者对碳酸乙烯酯的酯交换反应采用非均相催化剂进行了大量研究。倪蓓等^[7]在间歇反应器中采用 MgO/NaY 催化甲醇与碳酸乙烯酯的酯交换,结果表明,反应温度为 70℃、醇酯摩尔比为 8、反应时间为 3 h 时,碳酸乙烯酯转化率为 94.3%。Xu 等^[8]研究发现,介孔 CeO₂ 材料中 CeO₂-meso-400 对碳酸乙烯酯

转化率最高,达到 76%。KF/Al₂O₃ 是负载型催化剂,以较强碱性在有机合成中取代许多有机碱^[9],对酯交换反应具有良好的催化性能,且廉价易得。近几年引起人们广泛兴趣,但迄今为止,KF/Al₂O₃ 催化碳酸乙烯酯与甲醇的酯交换反应尚鲜有报道。

反应精馏就是在进行化学反应的同时用精馏方法分离出产物的过程^[10-11]。体系反应与精馏过程相互促进,可加速反应和提高反应能力。在醚化、烷基化、酯交换等领域得到应用^[12-16]。催化剂作为反应精馏的核心,KF/Al₂O₃ 固体碱以填料形式固定在精馏塔中,具有诸多优点。因此,将 KF/Al₂O₃ 用于碳酸乙烯酯与甲醇的酯交换反应精馏中,并对回流比、进料空速、原料摩尔比参数进行优化。

1 试剂与仪器

1.1 试剂

甲醇,天津恒山化工科技有限公司生产;碳酸乙烯酯,山东石大胜华化工集团生产;氟化钾,天津市风船化学试剂科技有限公司生产;载体 γ -Al₂O₃, 淄

收稿日期:2019-01-17;修回日期:2019-09-10

作者简介:张学玲(1994-),女,硕士研究生,研究方向为化工过程强化与优化,1539036530@qq.com;张少峰(1965-),男,博士,教授,研究方向为传质与分离,通讯联系人,shfzhang@hebut.edu.cn。

博恒环铝业有限公司生产;蒸馏水,天津恒山化工科技有限公司生产。

1.2 分析测试仪器

利用北京分瑞两分析仪器有限公司生产的 SP-3420 型气相色谱仪对原料及产物样品进行分析,色谱分析条件:KB-Wax 型的开口涂壁毛细管柱,内径为 0.33 mm,柱长为 30 m 的色谱柱,色谱柱采用程序升温:初始温度为 50℃,保持 10 min,以 8°/min 升温,最终温度 240℃ 保持 5 min;进样室温度为 250℃;检测室温度为 300℃;载气流速为 30 mL/min;进样量为 0.2 μL。

利用德国 Bruker 公司生产 AXS D8 Focus 型 X 射线衍射仪对催化剂样品结构进行分析,石墨单色滤光片,夹缝 SS/DS 为 1°,RS 为 0.15 mm,工作电流为 100 mA,电压为 40 kV,扫描角度为 10~80°,扫描速率为 8°/min。

利用德国 Bruker 公司生产 Vector-22 型 FT-IP 光谱仪对催化剂的特征官能团进行分析,采用 KBr 压片制样,仪器分辨率为 4 cm⁻¹,扫描范围为 400~4 000 cm⁻¹。

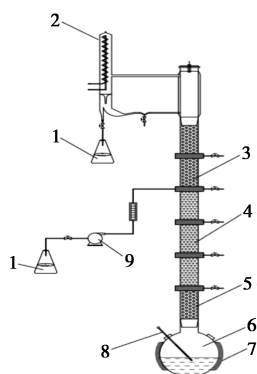
2 实验部分

2.1 KF/γ-Al₂O₃ 固体碱制备

采用等体积浸渍法制备 KF/γ-Al₂O₃ 固体碱:利用分析天平称取定量的 KF·2H₂O,溶解于一定量的去离子水中,配制成 0.4 g/mL 的氟化钾溶液,在搅拌状态下加入定量的固体 γ-Al₂O₃ 载体,继续搅拌使其充分溶解,将混合液于室温陈化 12 h 后,置于 110℃ 烘箱中干燥 10 h,最后置于马弗炉中,在设定温度下焙烧 4 h。

2.2 试验装置及流程

反应精馏装置如图 1 所示。反应精馏塔采用玻



1—锥形瓶;2—冷凝管;3—精馏区;4—反应区;5—提馏区;
6—塔釜;7—电加热套;8—温度计;9—进料泵

图 1 反应精馏装置

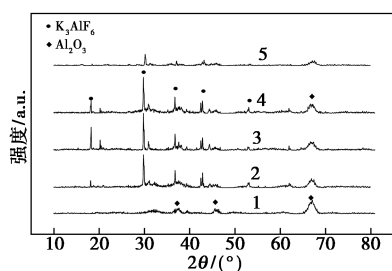
璃材质,塔内径为 29 mm,提馏段与精馏段内装填 φ2 mm×2 mm 的 θ 环填料,反应段填充 480 mL 粒径为 2~3 mm 球形 KF/Al₂O₃ 催化剂。塔釜加入定量甲醇,用电加热套加热至塔顶出现冷凝液回流,将一定摩尔比的甲醇与碳酸乙烯酯混合溶液从反应区上方进入。塔顶采用蛇形冷凝管,冷凝头配置电磁铁回流比控制仪,定时对塔顶采出馏分进行色谱分析。

3 结果与分析

3.1 催化剂表征

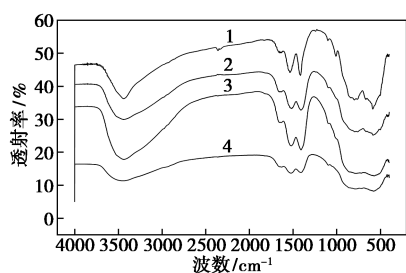
在反应精馏过程中,催化剂经长时间溶液冲刷,活性组分容易流失,导致催化剂失活;且堆积在一起,颗粒之间、颗粒与流体介质间及与装置边壁间因摩擦而发生磨损,产生的细粉随液体流向塔釜而造成催化剂跑损。焙烧的主要目的是使催化剂前驱体能够得到稳定的结构、活性组分与载体相互作用更强,提高抗失活性、延长寿命、增加机械强度。但是焙烧温度过高反而会烧结活性组分,降低催化活性,故需选择合适的焙烧温度。

γ-Al₂O₃ 与 KF/γ-Al₂O₃ 催化剂的 XRD 谱图如图 2 所示。由图 2 中可以看出,未发现较明显的 KF 衍射峰,说明 KF 在 Al₂O₃ 中高度分散,形成配位不饱和的 F⁻[17]。催化剂在 2θ 为 29.8° 处为 K₃AlF₆ 衍射峰,2θ 在 67.2° 为 Al₂O₃ 衍射峰。在焙烧温度 300℃ 时,Al₂O₃ 衍射峰减弱,K₃AlF₆ 衍射峰增强,说明 KF 与 Al₂O₃ 在较高温度下发生反应。焙烧温度继续升高,K₃AlF₆ 衍射峰急剧下降,说明部分 K₃AlF₆ 已被高温破坏。KF/γ-Al₂O₃ 的 FTIP 谱图如图 3 所示。由图 3 可以看出,在 3 524 cm⁻¹ 出现吸收峰,表明 KF/γ-Al₂O₃ 催化剂表面产生 OH⁻ 碱位,这是 KF/γ-Al₂O₃ 催化剂作为强碱催化剂的原因之一。1 600、1 400 cm⁻¹ 处出现较弱的双齿轮特征峰,为 γ-Al₂O₃ 化学吸附空气中水、二氧化碳形成碳酸盐[18]。587 cm⁻¹ 吸收峰为 KF 与 γ-Al₂O₃ 化学反应生成的 K₃AlF₆。在 300℃ 时,OH⁻ 的 FTIP 峰最强,说明此温度下活化 KF/γ-Al₂O₃ 催化剂后表面余留特殊的 OH⁻ 较多,会与 F⁻ 形成具有强碱性的 [Al-OH...F⁻] 类物质,使催化剂活性增强。在 500℃ 焙烧下 OH⁻ 的吸收峰很弱,说明在 500℃ 下 KF/γ-Al₂O₃ 催化剂发生了脱氢,因为高温脱氢破坏了 [Al-OH...F⁻] 结构,导致 KF/γ-Al₂O₃ 催化剂失活。综上所述,300℃ 是最佳焙烧温度。



1—Al₂O₃; 2—KF/ γ -Al₂O₃; 3—300℃焙烧 KF/ γ -Al₂O₃;
4—5次回用; 5—500℃焙烧 KF/ γ -Al₂O₃

图2 Al₂O₃、KF/ γ -Al₂O₃ 的 XRD 图



1—KF/ γ -Al₂O₃; 2—5次回用;
3—300℃焙烧 KF/ γ -Al₂O₃; 4—500℃焙烧 KF/ γ -Al₂O₃

图3 KF/ γ -Al₂O₃ 的 FTIP 谱图

3.2 催化剂评价

在甲醇与碳酸乙烯酯摩尔比为 8.5、反应温度为 65℃、催化剂质量分数为 2%、反应时间为 3 h 条件下,碳酸乙烯酯与甲醇的酯交换反应结果如表 1 所示。由表 1 可以看出,纯 KF 作催化剂的反应与 300℃焙烧的 KF/ γ -Al₂O₃ 相比,反应活性较低,转化率为 48.7%,选择性为 17.1%,催化剂活性提高是由于氧化铝表面羟基与氢键的积极参与所致。较高煅烧温度(500℃)焙烧,导致催化剂活性相对降低,这是由于焙烧过程中催化剂表面浸出 K 与 F,羟基脱落,从而降低了催化剂碱性,Ando 等强调配位不饱和 F⁻ 离子作为基本位点的重要性,但不排除氢氧化物物种的参与^[19],正如图 3 所示,500℃羟基的峰值与 300℃相比明显降低。

表 1 不同催化剂对合成碳酸二甲酯与乙二醇的影响

催化剂	EC 转化率/%	DMC 选择性/%
KF	48.7	20.3
KF/ γ -Al ₂ O ₃ (未焙烧)	80.4	75.9
KF/ γ -Al ₂ O ₃ (300℃)	83.8	78.2
KF/ γ -Al ₂ O ₃ (500℃)	35.9	15.4

3.3 催化剂回收

KF/ γ -Al₂O₃ 催化剂反应后可通过离心分离得

到 KF/ γ -Al₂O₃ 催化剂,考察了 KF/ γ -Al₂O₃ 催化剂的可回收性,结果如表 2 所示。由表 2 可以看出,在 5 次回用的过程中,碳酸乙烯酯的转化率和碳酸二甲酯的选择性没有明显下降。回收 300℃焙烧下的 KF/ γ -Al₂O₃ 催化剂,在第 5 次运行后(R-5) XRD 谱图(如图 2 所示)和 FT-IR 谱图(如图 3 所示)与新鲜催化剂相比没有明显差异,表明该催化剂在酯交换反应中具有良好的可重用性。因此, KF/ γ -Al₂O₃ 催化剂活性组分不易流失。

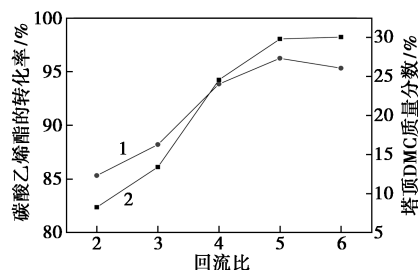
表 2 KF/ γ -Al₂O₃ 催化剂的回收测试

KF/ γ -Al ₂ O ₃ 使用次数	EC 转化率/%	DMC 选择性/%
1	83.35	77.83
2	83.12	77.59
3	82.84	77.18
4	82.46	76.79
5	82.29	76.58

3.4 反应精馏参数分析

3.4.1 回流比

在原料摩尔比为 5、进料空速为 0.09 h⁻¹时,测定不同回流比下碳酸乙烯酯转化率的变化情况,结果如图 4 所示。由图 4 可以看出,碳酸乙烯酯转化率随回流比的增加先增加后下降。由于常压下甲醇与碳酸二甲酯形成共沸物从塔顶采出,随着回流比增加,塔内上升蒸汽量增加,分离效果提高,增加液相流量,同时增加塔顶采出的碳酸二甲酯质量分数,有利于体系反应向正方向进行,碳酸乙烯酯转化率增大。当回流比大于 5 时,甲醇与碳酸乙烯酯达到共沸平衡,塔顶碳酸二甲酯质量分数不再变化。同时,塔底的加热功率不变,导致塔顶采出量减少,使得更多的甲醇与碳酸二甲酯共沸物流回到反应段,不利于正反应的进行。从工程角度分析,回流比越大,热负荷增加,能耗大。因此,综合考虑较佳的回流比为 5。



1—转化率; 2—DMC 质量分数

图 4 回流比对 EC 转化率及馏分中 DMC 质量分数的影响

3.4.2 进料空速

对于 1 种催化剂及一定的装填高度,反应器允许的最优空速与催化剂活性有关。同时,进料空速决定物系在反应段停留时间,空速与停留时间成线性速率关系,进料空速越大,反应停留时间则会越短。保持回流比为 5、原料配比为 5,测定不同空速下碳酸乙烯酯转化率,结果如图 5 所示。由图 5 可以看出,碳酸乙烯酯转化率随进料空速的增加而减小。由于进料空速大,停留时间短,导致碳酸乙烯酯未能及时与甲醇接触反应就回到塔釜中。同时,进料空速大,容易淹塔,影响分离效果,不利于正反应进行。因此,较适宜进料空速为 0.09 h^{-1} 。

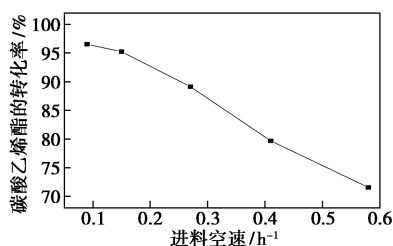


图 5 进料空速对 EC 转换率的影响

3.4.3 原料摩尔比

由于试验在甲醇过量的特殊条件下进行,需考虑原料摩尔比对碳酸乙烯酯转换率影响。在回流比为 5、进料空速为 0.09 h^{-1} 的条件下,原料摩尔比对碳酸乙烯酯转化率的影响如图 6 所示。由图 6 可以看出,随着原料摩尔比的增加,碳酸乙烯酯转化率先增加后减小。原料摩尔比从 1 增到 5,碳酸乙烯酯的转化率增加幅度较大,从 83.34% 提高到 95.44%,甲醇过量会产生更多的甲氧基活化中心,有利于正反应发生;但随着原料摩尔比继续增加,碳酸乙烯酯浓度下降,不利于反应进行。从反应角度分析,可逆反应在一定醇酯摩尔比范围内,增加反应物中甲醇比例会提高另一反应物碳酸乙烯酯转化率;但从工业化生产角度分析,原料中甲醇过量,使塔内循环的甲醇量过大,造成塔热负荷增加,造成能源浪费。综合分析适宜原料摩尔比为 5。

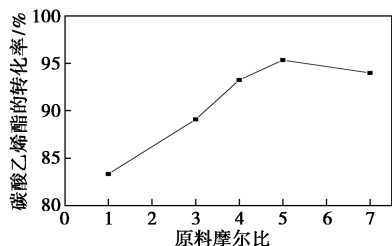


图 6 原料摩尔比对 EC 转换率影响

4 结论

(1) 采用等体积浸渍法制备 $\text{KF}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,考察其催化活性,结果表明, 300°C 焙烧下的 $\text{KF}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 有良好的催化效果。

(2) 反应精馏实验确定碳酸乙烯酯转化率随回流比、原料摩尔比的增加先增加后减小,随着进料空速的增加而减小。最优操作参数为:回流比为 5,进料空速为 0.09 h^{-1} ,原料摩尔比为 5,在此工艺条件下,碳酸乙烯酯转化率达到 95.44%。

参考文献

- [1] Wang S J, Yu C C, Huang H P. Plant-wide design and control of DMC synthesis process via reactive distillation and thermally coupled extractive distillation[J]. Computers & Chemical Engineering, 2010, 34(3): 361-373.
- [2] Bruno T J, Wolka, Naydich A, et al. Composition-explicit distillation curves for mixtures of diesel fuel with dimethyl carbonate and diethyl carbonate[J]. Energy & Fuels, 2009, 23(8): 3989-3997.
- [3] 沈振陆. 碳酸二甲酯参与的绿色催化反应研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2004.
- [4] 庞纪峰, 郑明远, 姜宇, 等. 乙二醇生产和精制技术研究进展[J]. 化工进展, 2013, 32(9): 2006-2014.
- [5] Yue H, Zhao Y, Ma X, et al. Ethylene glycol: Properties, synthesis, and applications[J]. Chemical Society Reviews, 2012, 41(11): 4218-4244.
- [6] 郑甘霖, 丁同梅, 田恒水. 甲基三乙基碳酸氢铵的合成工艺研究[J]. 化学试剂, 2015, 37(12): 1131-1134.
- [7] 倪蓓, 许杰, 薛冰, 等. MgO/NaY 催化甲醇与碳酸乙烯酯交换合成碳酸二甲酯[J]. 化工进展, 2012, 31(5): 1061-1064.
- [8] Xu J, Long K Z, Wu F, et al. Efficient synthesis of dimethyl carbonate via transesterification of ethylene carbonate over a new mesoporous ceria catalyst[J]. Applied Catalysis A: General, 2014, 484: 1-7.
- [9] Gorecki A, Skupinski W. Reaction of nitroalkane in the presence of solid bases prepared under various conditions[J]. Reaction Kinetics & Catalysis Letters, 2003, 78(1): 135-138.
- [10] 高鑫, 赵悦, 李洪, 等. 反应精馏过程耦合强化技术基础与应用研究述评[J]. 化工学报, 2018, 69(1): 218-238.
- [11] Metkar P S, Till E J, Corbin D R, et al. Reactive distillation process for the production of furfural using solid acid catalysts[J]. Green Chemistry, 2015, 17(3): 1453-1466.
- [12] Ao Y, Lv L, Shen W, et al. Optimal design and effective control of TAME production process using integrated reactive dividing wall and pressure swing columns[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(49): acs.iecr.7b03459.

(下转第 157 页)

- valinic acid to γ -valerolactone over carbon-supported noble metal catalysts[J]. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, 2011, 17(2):287-292.
- [5] Li W, Xie J H, Lin H, *et al.* Highly efficient hydrogenation of biomass-derived levulinic acid to γ -valerolactone catalyzed by iridium pincer complexes[J]. *Green Chemistry*, 2012, 14(9):2388-2390.
- [6] Luo W, Deka U, Beale A M, *et al.* Ruthenium-catalyzed hydrogenation of levulinic acid: Influence of the support and solvent on catalyst selectivity and stability[J]. *Journal of Catalysis*, 2013, 301(5):175-186.
- [7] Touchy A S, Siddiki S M A H, Kon K, *et al.* Heterogeneous Pt Catalysts for Reductive Amination of Levulinic Acid to Pyrrolidones[J]. *ACS Catalysis*, 2014, 2014(9):3045-3050.
- [8] Tan J, Cui J, Ding G, *et al.* Efficient aqueous hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone over a highly active and stable ruthenium catalyst[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6(5):1469-1475.
- [9] Mamun O, Walker E, Faheem M, *et al.* Theoretical investigation of the hydrodeoxygenation of levulinic acid to γ -valerolactone over Ru(0001)[J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(1):215-228.
- [10] Kai Y, Lafleur T, Wu G, *et al.* Highly selective production of value-added γ -valerolactone from biomass-derived levulinic acid using the robust Pd nanoparticles[J]. *Applied Catalysis A General*, 2013, 468:52-58.
- [11] Huacong Z, Jinliang S, Honglei F, *et al.* Cobalt catalysts: Very efficient for hydrogenation of biomass-derived ethyl levulinate to γ -valerolactone under mild conditions[J]. *Green Chemistry*, 2014, 16(8):3870-3875.
- [12] Mai E F, Machado M A, Davies T E, *et al.* Molybdenum carbide nanoparticles within carbon nanotubes as superior catalysts for γ -valerolactone production via levulinic acid hydrogenation[J]. *Green Chemistry*, 2014, 16(9):4092-4097.
- [13] Mohan V, Venkateshwarlu V, Pramod C V, *et al.* Vapour phase hydrocyclisation of levulinic acid to γ -valerolactone over supported Ni catalysts[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2014, 4(5):1253-1259.
- [14] Gustavo M, Burtoloso A C B. Conversion of levulinic acid into γ -valerolactone using $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$: Mimicking a biorefinery setting by exploiting crude liquors from biomass acid hydrolysis[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(75):14199-14202.
- [15] Jones D R, Iqbal S, Ishikawa S, *et al.* The conversion of levulinic acid into γ -valerolactone using Cu-ZrO₂ catalysts[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6(15):6022-6030.
- [16] Xu Q, Li X L, Pan T, *et al.* Supported copper catalysts for highly efficient hydrogenation of biomass-derived levulinic acid and γ -valerolactone[J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(5):1287-1294.
- [17] Kondeboina M, Enumula S S, Gurram V R B, *et al.* Selective hydrogenation of biomass-derived ethyl levulinate to γ -valerolactone over supported Co catalysts in continuous process at atmospheric pressure[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, 61:227-235.
- [18] Ishikawa S, Jones D R, Iqbal S, *et al.* Identification of the catalytically active component of Cu-Zr-O catalyst for the hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone[J]. *Green Chemistry*, 2017, 19(1):225-236.
- [19] Kumar V V, Naresh G, Sudhakar M, *et al.* Role of Brønsted and Lewis acid sites on Ni/TiO₂ catalyst for vapour phase hydrogenation of levulinic acid: Kinetic and mechanistic study[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2015, 505:217-223.
- [20] Putrakumar B, Nagaraju N, Kumar V P, *et al.* Hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone over copper catalysts supported on γ -Al₂O₃[J]. *Catalysis Today*, 2015, 250:209-217.
- [21] Mohan V, Raghavendra C, Pramod C V, *et al.* Ni/H-ZSM-5 as a promising catalyst for vapour phase hydrogenation of levulinic acid at atmospheric pressure[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(19):9660-9668. ■
-
- (上接第 152 页)
- [13] Gao X, Wang F, Li H, *et al.* Heat-integrated reactive distillation process for TAME synthesis[J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, 132:468-478.
- [14] Hu S, Zhang B J, Hou X Q, *et al.* Design and simulation of an entrainer-enhanced ethyl acetate reactive distillation process[J]. *Chemical Engineering & Processing Process Intensification*, 2011, 50(11-12):1252-1265.
- [15] Huang Z X, Lin Y X, *et al.* Optimization and control of a reactive distillation process for the synthesis of dimethyl carbonate[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2017, 25(8):1079-1090.
- [16] Lv B, Liu G, Dong X, *et al.* Novel reactive distillation-pervaporation coupled process for ethyl acetate production with water removal from reboiler and acetic acid recycle[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(23):8079-8086.
- [17] Ando T, Clark J H, Cork D G, *et al.* Surface analysis of MF-aluminas and related supported reagents by scanning electron microscopy[J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 1986, 59(10):3281-3282.
- [18] 朱建华, 须沁华. KF 负载制备固体强碱的研究[J]. *化学学报*, 1997, 55(5):474-479.
- [19] Ando T, Brown S J, Clark J H, *et al.* ChemInform abstract: Alumina-supported fluoride reagents for organic synthesis: Optimisation of reagent preparation and elucidation of the active species[J]. *Chemischer Informationsdienst*, 1986, 17(48):1133-1139. ■