

# 化学循环分离煤基乙二醇联产碳酸丁烯酯 工艺研究

王译伟<sup>1</sup>, 高鑫<sup>1\*</sup>, 李洪<sup>1</sup>, 李海涛<sup>2</sup>, 李鑫钢<sup>1</sup>

(1.天津大学化工学院, 精馏技术国家工程研究中心, 天津 300350;

2.山东方明化工股份有限公司, 山东 菏泽 274500)

**摘要:**为解决酯交换法合成五元环状碳酸丁烯酯的原料短缺以及煤制乙二醇产品精制过程中乙二醇与1,2-丁二醇共沸物难以分离的瓶颈问题,基于化学循环分离技术与反应精馏技术提出了耦合集成工艺,将碳酸-1,2-丁烯酯的合成与乙二醇/1,2-丁二醇的分离过程耦合集成于同一工艺中同时完成,在此基础上建立了集成工艺的全流程模拟模型,并通过灵敏度分析对该耦合工艺的设计与操作参数进行优化,研究结果为煤基乙二醇生产过程分离高纯度乙二醇同时联产碳酸1,2-丁烯酯耦合工艺的开发奠定了基础。

**关键词:**碳酸-1,2-丁烯酯;乙二醇;1,2-丁二醇;化学循环分离法;反应精馏

中图分类号:TQ09

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)09-0206-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.09.041

## Study on process for separation of coal-based ethylene glycol with co-production of 1,2-butylene carbonate by chemical-looping technology

WANG Yi-wei<sup>1</sup>, GAO Xin<sup>1\*</sup>, LI Hong<sup>1</sup>, LI Hai-tao<sup>2</sup>, LI Xin-gang<sup>1</sup>

(1.National Engineering Research Center of Distillation Technology, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China; 2.Shandong Fangming Chemical Co., Ltd., Heze 274500, China)

**Abstract:** 1,2-Butylene carbonate (BC) is an important five-membered cyclic carbonate with high commercial value. But there is a shortage of 1,2-butanediol (1,2-BDO), raw material for BC production by transesterification. While 1,2-BDO is the byproduct in coal-to-ethylene glycol (EG) route, which brings about the puzzle in separation with EG. Based on chemical-looping technology and reactive distillation technology, an integrated process is proposed innovatively to achieve the separation of EG and 1,2-BDO while continuously producing 1,2-BC. On this basis, the whole process simulation model for the integrated process is established, and the design and operation parameters of the integrated process are optimized through sensitivity analysis. The research results lay the foundation for process development in factory.

**Key words:** 1,2-butylene carbonate; ethylene glycol; 1,2-butanediol; chemical-looping separation technology; reactive distillation

碳酸-1,2-丁烯酯(1,2-butylene carbonate, BC),别名1,2-丁二醇碳酸酯、4-乙基-1,3-二噁烷-2-酮,常温下为无色透明液体,是一种低毒物质,热分解会排出有毒的辛辣刺激性烟雾<sup>[1]</sup>,具有独特的含氧五元杂环结构和理化性质,可广泛应用于生产聚碳酸酯和聚氨酯的原料、锂离子电池电解质溶剂、非质子极性溶剂等领域<sup>[2]</sup>。目前碳酸-1,2-丁烯酯的合成方法包括酯交换法、二氧化碳与环氧烷烃环加成法、二氧化碳与二醇环加成法、光气法、烯烃与二氧化碳直接氧化法等<sup>[3]</sup>。而极具优势的酯交换法的合成原料1,2-丁二醇来源非常有限,幸运的是煤制乙二醇工艺中会副产1,2-丁二醇<sup>[4]</sup>,

但同时主产物乙二醇与1,2-丁二醇会形成最低共沸物且难以进行分离<sup>[5-6]</sup>,这也是困扰煤基乙二醇产品分离领域的瓶颈问题。化学循环(chemical looping)辅助分离方法能够通过将待分离体系与添加的反应剂进行可逆反应来实现共沸混合物分离,反应物选择性地与共沸体系中的一种组分反应形成相应的产物,打破原本的共沸体系,经反应-分离-逆反应的循环实现共沸物的分离。借助化学循环分离技术与反应精馏技术可以同时解决上述煤基乙二醇产业难题。

本文中以煤制乙二醇的粗产品(乙二醇与1,2-丁二醇混合物)和碳酸二甲酯(DMC)作为原料,将

收稿日期:2020-10-25;修回日期:2021-07-15

基金项目:国家自然科学基金重大项目(21690084)

作者简介:王译伟(1995-),女,硕士生;高鑫(1984-),男,博士,副教授,博士生导师,研究方向为化工分离过程强化、微波能化工应用等,通讯联系人,gaoxin@tju.edu.cn。

生产碳酸-1,2-丁烯酯同时提纯分离乙二醇作为目标,开发一种连续生产碳酸-1,2-丁烯酯以及乙二醇/1,2-丁二醇分离相耦合的工艺流程,并采用流程模拟的方法对这一集成工艺进行分析设计与优化,为工业化应用提供理论依据。

## 1 反应精馏模型的建立

### 1.1 热力学模型

本文中所研究的酯交换反应体系包含6种物质:甲醇、碳酸二甲酯、乙二醇、1,2-丁二醇、碳酸乙烯酯和碳酸-1,2-丁烯酯(以下简称碳酸丁烯酯),其中包括甲醇和碳酸二甲酯、乙二醇和1,2-丁二醇、乙二醇和碳酸乙烯酯3对共沸体系。碳酸乙烯酯与甲醇的醇解反应已经在工业上得以普遍应用,相关热力学体系也已被广泛研究,该部分由气液相平衡实验数据回归得到的NRTL模型二元交互作用参数如表1所示,数据库中缺省的与丁二醇、碳酸丁烯酯相关的热力学数据由UNIFAC模型进行预测,表2展示了这部分二元交互作用参数。

表1 反应体系NRTL模型参数

组分 <i>i</i>	组分 <i>j</i>	$A_{ij}$	$A_{ji}$	$B_{ij}$	$B_{ji}$	$C_{ij}$
MEOH <sup>[7-8]</sup>	DMC	0.847711	-0.52159	382.545	-30.6832	0.1
MEOH <sup>[9]</sup>	EG	33.3298	0.1753	-10000	-322.924	0.3
MEOH <sup>[10]</sup>	EC	-3.24983	1.13426	1523.58	-302.426	0.5
EG <sup>[10]</sup>	DMC	10.2822	-11.5894	-3023.02	4422.91	0.1
EG <sup>[11]</sup>	1,2-BDO	0.497811	-0.0225	0.189638	0.598943	0.5
EG <sup>[10]</sup>	EC	14.7058	-10.858	-5653.29	4963.75	0.491
DMC <sup>[12]</sup>	EC	-0.29414	-0.10507	714.493	33.305	0.5

表2 反应体系UNIFAC模型参数

组分 <i>i</i>	组分 <i>j</i>	$A_{ij}$	$A_{ji}$	$B_{ij}$	$B_{ji}$	$C_{ij}$
MEOH	1,2-BDO	0	0	137.3976	-206.911	0.3
MEOH	BC	0	0	131.5364	95.19553	0.3
DMC	1,2-BDO	0	0	410.1418	165.8233	0.3
DMC	BC	0	0	132.6616	-98.59	0.3
EG	BC	0	0	417.9643	-217.59	0.3
1,2-BDO	BC	0	0	205.0397	356.7635	0.3
1,2-BDO	EC	0	0	105.1051	543.6489	0.3
EC	BC	0	0	247.2406	-154.179	0.3

注:二元交互作用参数计算公式为 $\tau_{ij}=A_{ij}+B_{ij}/T$ 。

### 1.2 动力学模型

乙二醇与1,2-丁二醇和碳酸二甲酯进行酯交

换反应的方程式如图1所示,所用的催化剂为阴离子交换树脂KIP321,动力学方程分别如式(1)、式(2)所示。

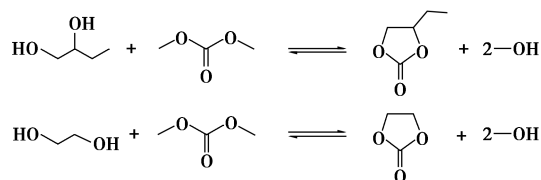


图1 反应方程式

$$r_1 = m_{\text{cat}} (2.84 \times 10^5 e^{-70.28 \times 10^3 / RT} C_{\text{EG}} C_{\text{DMC}} - 0.184 e^{-28.22 \times 10^3 / RT} C_{\text{EC}} C_{\text{MEOH}}^2) \quad (1)$$

$$r_2 = m_{\text{cat}} (5.23 \times 10^4 e^{-65.15 \times 10^3 / RT} C_{1,2\text{-BDO}} C_{\text{DMC}} - 7.74 e^{-38.44 \times 10^3 / RT} C_{\text{BC}} C_{\text{MEOH}}^2) \quad (2)$$

式中,下标1,2分别代表乙二醇、碳酸二甲酯的酯交换反应以及1,2-丁二醇和碳酸二甲酯的酯交换反应; $r$ 表示反应速率, mol/(L·s);  $m_{\text{cat}}$ 指催化剂质量, g;  $C$ 为浓度, mol/L; 下标EG、DMC、EC、MEOH、1,2-BDO、BC分别代表乙二醇、碳酸二甲酯、碳酸乙烯酯、甲醇、1,2-丁二醇、碳酸-1,2-丁烯酯。

## 2 工艺流程描述

酯交换反应辅助分离煤基乙二醇联产碳酸丁烯酯工艺流程如图2所示,采用混合二元醇(乙二醇与1,2-丁二醇)、碳酸二甲酯与碳酸乙烯酯共同进料来促进1,2-丁二醇反应生成碳酸丁烯酯产品,同时抑制乙二醇酯交换生成碳酸乙烯酯,通过减压精馏、结晶分离,得到高纯度的乙二醇与碳酸丁烯酯产品。

RD为反应精馏塔,摩尔比为0.565:0.435的乙二醇和1,2-丁二醇减压共沸混合物与来自乙二醇精制塔 $C_3$ 塔顶的循环二醇以及来自结晶器的碳酸乙烯酯混合后与碳酸二甲酯进行酯交换反应,塔顶采出甲醇-碳酸二甲酯的共沸物,通过差压精馏系统在减压塔LPC塔底得到高纯度甲醇产品,加压塔HPC塔底得到高纯度的碳酸二甲酯,循环至RD塔继续反应。RD塔底采出流股进入 $C_1$ 脱轻塔,脱轻塔塔顶采出高纯度碳酸二甲酯,循环至RD进行反应,塔底采出乙二醇、1,2-丁二醇、碳酸乙烯酯、碳酸丁烯酯四元混合物。环状碳酸酯精制塔 $C_2$ 将四元混合物进行分离,塔底采出2种环状碳酸酯,通过结晶分离得到高纯度的碳酸丁烯酯产品,而碳酸乙烯酯则循环至RD进行反应。 $C_2$ 塔顶采出乙二醇和1,2-丁二醇的混合物,在乙二醇产品精制塔 $C_3$

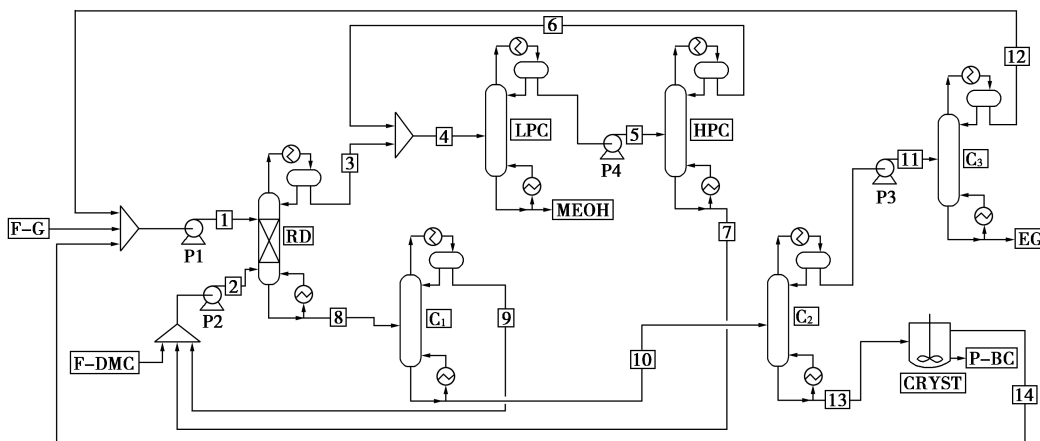


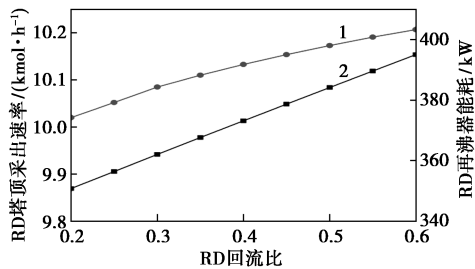
图 2 酯交换辅助分离乙二醇联产碳酸丁烯酯工艺流程示意图

中脱除未反应的丁二醇,塔底得到高纯度的乙二醇产品,但由于 1,2-丁二醇与乙二醇形成共沸,C<sub>3</sub> 塔顶采出夹带了部分乙二醇。反应精馏塔 RD 的进料和出料中,碳酸乙烯酯、乙二醇均保持不变,表观上碳酸乙烯酯与乙二醇均未发生反应,碳酸乙烯酯可视为体系的情性组分。

### 3 灵敏度分析

#### 3.1 反应精馏塔顶采出率与回流比

改变 RD 塔回流比, RD 塔顶采出速率、RD 塔再沸器能耗的变化趋势如图 3 所示。当其他操作条件不变时,增大反应精馏塔的回流比,反应精馏塔分离效率增强,反应精馏段轻组分增多,相应泡点降低,进而使正反应(酯交换反应)速率降低程度高于逆反应(醇解反应),全塔表现为消耗碳酸乙烯酯生成乙二醇;而反应精馏塔塔顶采出量增大时,碳酸二甲酯向塔顶富集,推动全塔反应向生成碳酸乙烯酯的方向进行。因此,当增大 RD 塔回流比时,应适当提高塔顶采出速率,才能使碳酸乙烯酯组分的进料与采出流率相等,从而保证流程模拟收敛。

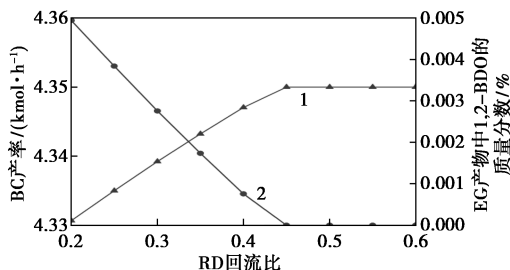


1—塔顶采出速率;2—再沸器能耗

图 3 回流比对塔顶采出和再沸器能耗的影响

图 4 展示了得到的碳酸丁烯酯产率、C<sub>3</sub> 塔底乙二醇产品中 1,2-丁二醇质量分数随 RD 回流比的

变化情况,随着 RD 塔顶采出速率的增大,1,2-丁二醇的酯交换反应向着正方向进行,达到 1,2-丁二醇在全流程中完全反应的程度,同时得到高纯度的乙二醇产品。

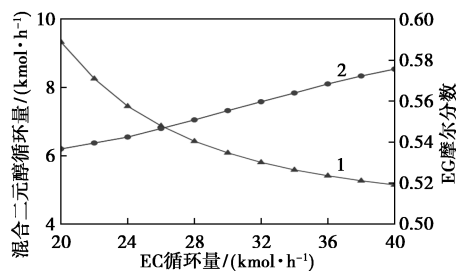


1—BC 产率;2—EG 产物中 1,2-BDO 的质量分数

图 4 回流比对碳酸丁烯酯产率和乙二醇产品质量的影响

#### 3.2 碳酸乙烯酯循环量

改变碳酸乙烯酯进料量,通过调节 C<sub>3</sub> 塔顶采出率的方式调节混合二元醇循环量,微调 RD 塔顶采出速率使流程收敛,流程收敛时混合二元醇循环量、循环的混合二元醇中乙二醇的摩尔分数如图 5 所示,增大碳酸乙烯酯循环量,反应向着生成乙二醇的



1—混合二元醇循环量;2—EG 摩尔分数

图 5 碳酸乙烯酯循环量对混合二元醇循环量和组成的影响

方向进行,更多的1,2-丁二醇反应生成碳酸丁烯酯,且混合二醇的循环量较小。

RD、C<sub>2</sub>、C<sub>3</sub> 3 塔的再沸器能耗以及全流程总再沸器能耗随着碳酸乙烯酯循环量变化而变化的情况如图 6 所示。RD 能耗随着碳酸乙烯酯循环量的增大而增大;碳酸乙烯酯循环量增大的同时,混合二元醇循环量减小,所以 C<sub>3</sub> 能耗降低;而分离碳酸乙烯酯与混合二元醇的 C<sub>2</sub> 能耗先降低再升高;由于 C<sub>1</sub> 能耗变化较小,总能耗先降低后增大,因而存在一个能耗的极小点。

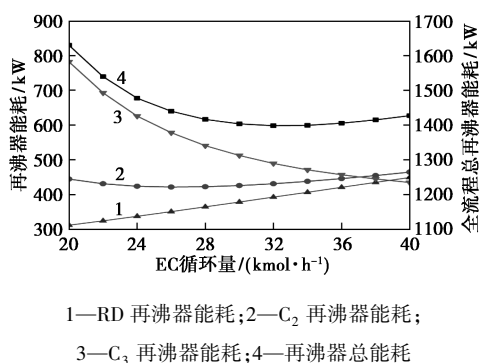


图 6 碳酸乙烯酯循环量对 RD、C<sub>2</sub>、C<sub>3</sub> 和总的再沸器能耗的影响

### 3.3 碳酸二甲酯进料量

改变碳酸二甲酯进料量,反应精馏塔塔底温度与 C<sub>1</sub> 能耗如图 7 所示,当碳酸二甲酯进料量增大时,反应精馏塔塔底温度降低,同时由于处理量增大 C<sub>1</sub> 能耗增加,为保证二元醇不变质和维持催化剂的活性,13.5 kmol/h 的碳酸二甲酯进料量是合适的,能够在控制塔底温度同时降低 C<sub>1</sub> 的能耗。

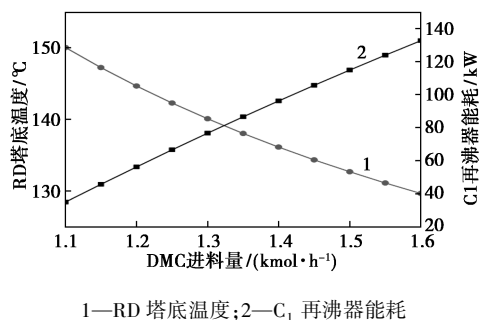


图 7 碳酸二甲酯进料量对 RD 塔底温度与 C<sub>1</sub> 能耗的影响

### 3.4 反应精馏塔反应段板数

改变反应精馏塔反应段板数,通过调节 C<sub>3</sub> 塔顶采出率的方式调节混合二元醇循环量,微调 RD 塔顶采出率使流程收敛。流程收敛时混合二元醇循环量、循环的混合二元醇中乙二醇的摩尔分数如图 8

所示,当反应段板数增大到一定程度时,继续增加反应精馏段级数,对于降低混合二元醇循环量与流程能耗效果不再显著。如图 9 所示,C<sub>2</sub>、C<sub>3</sub> 与总的再沸器能耗随着反应段板数增加而降低,当反应段板数达到 45 块时,能耗的降低不再明显。

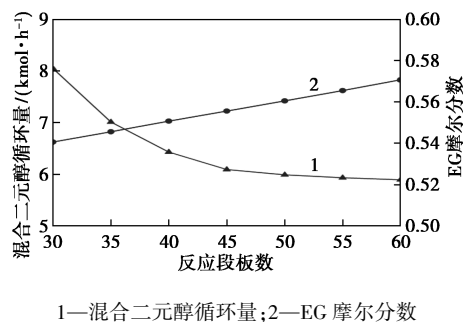


图 8 反应段板数对混合二元醇循环量和组成的影响

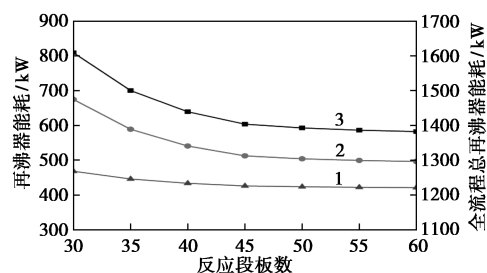


图 9 反应段板数对 C<sub>2</sub>、C<sub>3</sub> 和总的再沸器能耗的影响

### 3.5 乙二醇精制塔回流比与塔顶采出率

改变 C<sub>3</sub> 回流比,通过调节 C<sub>3</sub> 塔顶采出率的方式调节混合二元醇循环量,微调 RD 塔顶采出率使流程收敛,取 C<sub>3</sub> 塔底乙二醇质量分数大于 99.99% 的最小塔顶采出率。C<sub>3</sub> 塔顶采出率、循环的混合二元醇中乙二醇的摩尔分数如图 10 所示,

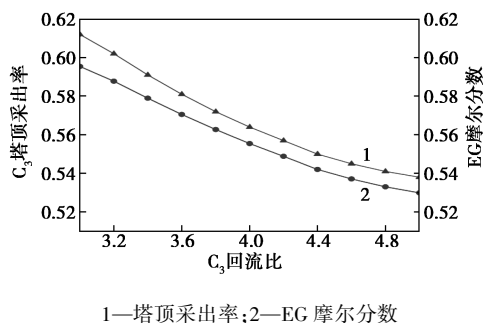


图 10 乙二醇精制塔回流比对塔顶采出率和混合二元醇组成的影响

当 C<sub>3</sub> 回流比增大时,选择合适的 C<sub>3</sub> 塔顶采出率,混合二醇的循环量降低,混合二醇中的乙二醇浓度降低。

C<sub>2</sub>、C<sub>3</sub> 与总的再沸器能耗随着 C<sub>3</sub> 回流比变化的情况如图 11 所示,C<sub>3</sub> 能耗随着回流比增大而增大,而 C<sub>2</sub> 能耗随着循环量的减小而减小,故存在一个全流程总能耗的最小点。

### 3.6 优化结果

稳态模拟的流股信息和各塔的具体参数分别如表 3、表 4 所示。

表 3 流股信息汇总表

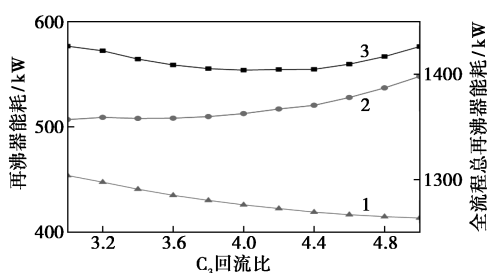
流股	温度/ K	压力/ MPa	流量/ (kg·h <sup>-1</sup> )	质量组成					
				MEOH	EG	EC	DMC	1,2-BDO	BC
F-G	298.15	0.1	742.72	0	0.4722	0	0	0.5278	0
F-DMC	298.15	0.1	391.84	0	0	0	1	0	0
1	371.95	0.09	3838.25	0	0.1460	0.6883	0	0.1657	0
2	314.69	0.09	1216.06	0	0	0	1	0	0
3	333.93	0.09	409.72	0.6804	0	0	0.3196	0	0
4	375.88	1.2	729.77	0.7475	0	0	0.2525	0	0
5	272.07	0.004	451.01	0.5914	0	0	0.4086	0	0
6	417.14	1.2	320.05	0.8334	0	0	0.1666	0	0
7	466.08	1.2	130.96	0	0	0	1	0	0
8	411.18	0.09	4644.59	0	0.1207	0.5688	0.1493	0.0525	0.1088
9	304.32	0.01	693.26	0	0	0	1	0	0
10	413.49	0.01	3951.33	0	0.1418	0.6686	0	0.0617	0.1278
11	383.93	0.004	804.33	0	0.6968	0	0	0.3032	0
12	410.97	0.014	453.64	0	0.4625	0	0	0.5375	0
13	414.97	0.004	3147.00	0	0	0.8395	0	0	0.1605
14	298.15	0.1	2641.89	0	0	1	0	0	0
EG	413.60	0.014	350.69	0	1	0	0	0	0
MEOH	273.36	0.004	278.77	1	0	0	0	0	0
P-BC	298.15	0.1	505.11	0	0	0	0	0	1

表 4 各塔设计和操作参数汇总表

塔	压力/ MPa	总理论 板数	进料 位置	回流比	塔顶 采出率	再沸器热 负荷/kW
RD	0.09	65	10,55 <sup>a</sup>	0.45	0.0811	392.08
C <sub>1</sub>	0.01	15	8	1.04	0.1493	126.34
C <sub>2</sub>	0.004	66	44	1.68	0.2036	504.24
C <sub>3</sub>	0.014	90	37	4.00	0.5640	512.60
LPC	0.004	58	18	1.44	0.6180	211.27
HPC	1.2	53	44	1.48	0.7096	231.77

## 4 结论

(1) 碳酸乙烯酯作为反应抑制剂在体系中循环,可以实现表观上在反应精馏塔中仅 1,2-丁二醇充分反应而乙二醇未反应,塔底产品经过脱轻、精



1—C<sub>2</sub> 再沸器能耗;2—C<sub>3</sub> 再沸器能耗;3—再沸器总能耗

图 11 乙二醇精制塔回流比对 C<sub>2</sub>、C<sub>3</sub> 和总的再沸器能耗的影响

制、分离,得到高纯度的乙二醇与碳酸丁烯酯产品。

(2) 对流程中的关键参数进行了优化,优化后的结果为:反应精馏塔 RD 中碳酸乙烯酯进料量为 30 kmol/h,进料位置为反应段第一块板,碳酸二甲酯进料量为 13.5 kmol/h,进料位置为提馏段第一块板,反应精馏塔精馏段、反应段、提馏段分别为 8、45、10 块板。乙二醇精制塔 C<sub>3</sub> 总理论板数为 100,混合二元醇进料位置为第 40 块板,回流比为 4。RD、C<sub>1</sub>、C<sub>2</sub>、C<sub>3</sub> 操作压力分别为 0.09、0.01、0.004、0.014 MPa。

### 参考文献

[1] Lide D R, Milne G W A. Handbook of data on organic compounds [M]. Boca Raton, FL: CRC Press, Inc., 1994.

(下转第 214 页)

续表

分析项目	原料	产品
族组成(体积分数)/%		
饱和烃	57.2	59.1
烯烃	20.2	15.5
芳烃	22.7	22.5
$w(\text{硫})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	82.2	6.5
$w(\text{硫醇硫})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	9.1	博士试验通过
研究法辛烷值(RON)	86.9	86.55
液收/%	—	99.05

从表 4 中标定结果可以看出,在标定条件下,原料硫含量相对较高情况下,混合汽油硫含量降至  $6.5 \mu\text{g}/\text{g}$ ,脱硫率达 92.1%,产品博士试验通过,GDS-22(S)、GDS-32(S)和 GDS-42(S) 催化剂的组合具有较高的加氢脱硫与脱硫醇活性。产品与原料研究法辛烷值对比分析,研究法辛烷值( RON) 损失 0.45 个单位,液收为 99.05%,均高于催化剂协议要求,从产品与原料族组成对比可知,芳烃含量变化不大,烯烃降幅仅 4.7%,表明 GARDES- II 完全硫化态催化剂经过反应器操作条件优化,在某石化 80 万 t/a 汽油加氢脱硫装置的应用具有较优异反应活性和选择性能。

### 3 结论

(1) GARDES- II 完全硫化态催化剂从开始投油至产品合格仅耗时 6 h,与氧化态加氢催化剂<sup>[7]</sup>及开工进程相比,可以节省催化剂的干燥、硫化、退硫化油的时间,GARDES- II 完全硫化催化剂可以节省开工时间 3 d 以上。

(2) 通过装置开工后运行数据可以看出,经过逐步的操作优化和反应器入口温度调节,由于受系统氢压力、氢油比、原料组成等影响一反温升略有升高,二反温升逐步由  $4.1^\circ\text{C}$  降至  $2.2^\circ\text{C}$  维持稳定,三反温升降至  $6^\circ\text{C}$ ,温升趋于稳定,说明催化剂具有较高的反应活性。

(3) 在标定条件下,原料硫含量相对较高情况下,混合汽油硫含量降至  $6.5 \mu\text{g}/\text{g}$ ,脱硫率达 92.1%,产品博士试验通过,研究法辛烷值( RON) 损失 0.45 个单位,液收为 99.05%,烯烃降幅为 4.7%,表明 GARDES- II 完全硫化催化剂能完全满足公司清洁汽油生产要求,具有良好的脱硫(硫醇硫)活性以及较低的辛烷值损失性能。

### 参考文献

- [1] 叶芳芳,张帅,李长刚,等.生产清洁汽油技术的研究进展[J].现代化工,2019,39(7):71-76.
- [2] 高海波,张永泽,崔勇,等.GARDES- II 汽油加氢精制技术的工业应用[J].石油炼制与化工,2019,50(6):18-23.
- [3] 石冈,范煜,鲍晓军,等.催化裂化汽油加氢改质 GARDES 技术的开发及工业试验[J].石油炼制与化工,2013,44(9):66-72.
- [4] 魏芳.0.8 Mt/a 催化汽油加氢脱硫装置的设计与运行[J].炼油技术与工程,2015,45(1):11-14.
- [5] 张岩,向永生,姚文君,等.CO-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及 Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 加氢催化剂的器外硫化成套技术的开发及工业应用[J].中国创新成果,2019,20(13):33-35.
- [6] 向永生,黄金刚,石冈,等.GARDES 工艺在 FCC 汽油加氢装置的工业应用[J].工业催化,2015,23(2):131-135.
- [7] 胡晓荣,张岩,向永生,等.GARDES- II 器外完全硫化催化剂在催化裂化汽油加氢脱硫装置的工业应用[J].石油炼制与化工,2019,50(9):59-63. ■
- [8] Luo H P, Xiao W D, Zhu K H. Isobaric vapor-liquid equilibria of alkyl carbonates with alcohols[J]. Fluid Phase Equilibria, 2000, 175(1/2):91-105.
- [9] Fang Y J, Qian J M. Isobaric vapor-liquid equilibria of binary mixtures containing the carbonate group —OCO—[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2005, 50(2):340-343.
- [10] Whiteoak C J, Martin E, Belmonte M M, et al. An efficient iron catalyst for the synthesis of five- and six-membered organic carbonates under mild conditions[J]. Advanced Synthesis & Catalysis, 2012, 354(2/3):469-476.
- [11] Yang Z, Xia S Q, Shang Q Y, et al. Isobaric vapor-liquid equilibrium for the binary system (Ethane-1,2-diol+Butan-1,2-diol) at (20, 30, and 40) kPa[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2014, 59(3):825-831.
- [12] Ding M S. Liquid-solid phase equilibria and thermodynamic modeling for binary organic carbonates[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2004, 49(2):276-282. ■

(上接第 210 页)

- [2] 严家进,刘定华,刘晓勤.新型电解液有机溶剂碳酸丁烯酯的合成[J].南京工业大学学报:自然科学版,2013,35(2):115-118.
- [3] 冯雪.碳酸乙酯酯交换合成碳酸二甲酯的反应体系研究[D].天津:天津大学,2016.
- [4] Ji N, Zhang T, Zheng M Y, et al. Cover picture: Direct catalytic conversion of cellulose into ethylene glycol using nickel-promoted tungsten carbide catalysts [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2008, 47(44):8321-8321.
- [5] Zhu L, Yan J, Xiao W. Measuring and correlating the vapor liquid equilibria of the binary system ethylene glycol and 1,2-butanediol [J]. Chem Eng (China), 2012, 40:35-37.
- [6] Yang C S, Feng X, Sun Y K, et al. Isobaric vapor-liquid equilibrium for two binary systems {propane-1,2-diol+ethane-1,2-diol and propane-1,2-diol+butane-1,2-diol} at  $p = (10.0, 20.0, \text{ and } 40.0) \text{ kPa}$  [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2015, 60(4):1126-1133.
- [7] 陈兵,李光兴.碳酸二甲酯—甲醇体系汽液平衡数据的测定及