

# 酯交换合成碳酸二甲酯反应动力学研究

李强<sup>1</sup>, 李海勇<sup>1,2</sup>, 侯颖<sup>1</sup>, 刘聪<sup>1</sup>, 王红星<sup>1\*</sup>

(1.天津科技大学化工与材料学院,天津300457; 2.天津纯态化学工程技术有限公司,天津300457)

**摘要:**研究了离子交换树脂催化碳酸乙烯酯(EC)和甲醇(MeOH)酯交换合成碳酸二甲酯(DMC)的反应动力学。在间歇搅拌釜式反应器中研究了催化剂的种类、搅拌速率、醇酯摩尔比、催化剂用量和反应温度对酯交换过程的影响;采用拟均相动力学模型对实验数据进行关联。结果表明,估算的动力学参数使计算结果和实验数据吻合较好,建立了离子交换树脂催化酯交换反应的动力学模型,为反应精馏过程中的模拟计算以及工业化生产提供了一定的理论支持。

**关键词:**离子交换树脂;碳酸二甲酯;反应动力学;拟均相模型

中图分类号:TQ03

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)S2-0197-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.S2.036

## Study on kinetics of dimethyl carbonate synthesis via transesterification

LI Qiang<sup>1</sup>, LI Hai-yong<sup>1,2</sup>, HOU Ying<sup>1</sup>, LIU Cong<sup>1</sup>, WANG Hong-xing<sup>1\*</sup>

(1.College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China; 2.Tianjin Pure Chemical Engineering Technology Co., Ltd., Tianjin 300457, China)

**Abstract:** The reaction kinetics of dimethyl carbonate (DMC) synthesis via ion exchange resin catalyzed transesterification between ethylene carbonate (EC) and methanol (MeOH) is explored. Through experiments carried out in a batch stirred kettle reactor, the influences of catalyst type, stirring speed, initial molar ratio of alcohol to ester, the dosage of catalyst and reaction temperature on transesterification are studied in detail. A proposed homogeneous kinetic model is used to correlate the experimental data. Results indicate that the kinetic parameters estimated make the calculated results accord with experimental data well. A kinetic model is established for the ion exchange resin catalyzed transesterification reaction, providing some theoretical support for the simulation and calculation of the reactive distillation process as well as industrial production.

**Key words:** ion exchange resin; dimethyl carbonate; reaction kinetics; pseudo homogeneous model

碳酸二甲酯(DMC)是一种重要的化工原料,由于其具有毒性低<sup>[1]</sup>、可生物降解等特点,受到科学界和工业界的广泛关注。DMC被视为生产聚碳酸酯和其他化学品的绿色原料<sup>[2]</sup>,也被用作羰基化和甲基化反应中无毒光气的安全替代品<sup>[3]</sup>。同时,由于DMC辛烷值高,被作为燃料油的潜在添加剂<sup>[4]</sup>。此外,随着新能源领域的快速发展,对锂离子电池的需求也在不断增加,极大地促进了对高能电池电解液溶剂DMC的需求<sup>[5]</sup>。

光气法<sup>[6]</sup>、氧化羰基法<sup>[7]</sup>、酯交换法<sup>[8]</sup>、尿素醇解法<sup>[9]</sup>以及CO<sub>2</sub>直接合成法<sup>[10]</sup>是目前DMC的主要合成方法。工业上,合成DMC最早的方法是光气法,但由于该方法反应物光气有毒,污染环境且生成副产物HCl,严重腐蚀设备,已逐渐被淘汰<sup>[11]</sup>;而氧化羰基法虽然具有投资少、原料价格低廉的优势,但仍存在DMC收率低和CO、O<sub>2</sub>混合物易爆炸的潜在风险<sup>[12]</sup>;尿素醇解法原料廉价易得,但该方法生

成的DMC选择性和收率较低;CO<sub>2</sub>直接合成DMC路线由于其热力学的限制,反应条件较苛刻、产品收率低,目前仍处在实验室研究阶段<sup>[13]</sup>;而酯交换是一条清洁且可持续的途径,目前也是我国工业上合成DMC的主要方法<sup>[14]</sup>。

酯交换多为可逆反应,催化剂在反应过程中起着重要的作用。目前,工业上主要使用甲醇钠作为酯交换合成DMC的催化剂<sup>[15]</sup>,但该催化剂具有无法重复使用、后续分离困难和易堵塞管道的问题,因此寻找合适的催化剂成为国内外学者研究的重点<sup>[16]</sup>。目前,离子交换树脂具有生态友好、无腐蚀性、非均相且具有良好的稳定性和可重复使用等优点<sup>[17]</sup>,越来越引起研究者的关注。因此,选择离子交换树脂作为酯交换催化剂进行后续研究。

笔者以碳酸乙烯酯(EC)和甲醇(MeOH)为原料、离子交换树脂为催化剂进行酯交换合成DMC的动力学研究,并建立拟均相动力学模型。

收稿日期:2024-03-14;修回日期:2024-07-12

作者简介:李强(1996-),男,硕士生,研究方向为反应精馏,15536982886@163.com;王红星(1978-),男,博士,教授,研究方向为化工强化、化工过程系统工程,通讯联系人,wanghx@tust.edu.cn。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

甲醇、EC、DMC、乙二醇(EG)和正丁醇,均为分析纯,江天化工技术股份有限公司生产;离子交换树脂,国内某公司生产,使用前用甲醇对树脂进行洗涤以去除杂质。

### 1.2 实验仪器

主要的实验仪器见表 1。

表 1 主要实验仪器

名称	型号	生产厂家
电子天平	Scout Pro	奥耗时仪器有限公司
三口烧瓶	250 mL	天津市西青区北化实验仪器
智能恒温磁力搅拌器	ZNCL-GS	天津科诺仪器设备有限公司
气相色谱仪	GC-2010 Pro	岛津企业管理中国有限公司
高纯氢气发生器		岛津企业管理中国有限公司
微量进样器	1 $\mu$ L	上海安亭微量进样仪器有限公司

### 1.3 实验方法

酯交换反应动力学实验在 250 mL 的三口烧瓶中进行,首先称量一定量的甲醇和 EC 在三口烧瓶,开启搅拌和加热,并同时打开冷凝水。当温度达到所需温度后,在三口烧瓶中加入催化剂,并在加入催化剂的同时开始计时,经过一段时间间隔后取样,取样后迅速将样品放到  $-5^{\circ}\text{C}$  冰箱中冷却。当各组分浓度保持稳定后,可以认为反应达到平衡,随后停止实验。反应混合物样品采用气相色谱进行定性与定量分析。

### 1.4 分析方法

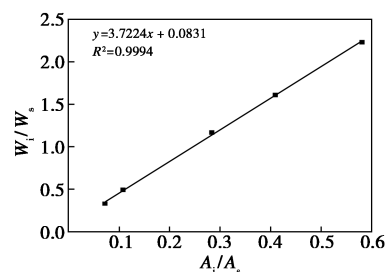
定性分析:利用岛津公司 GC-2010 pro 气相色谱仪对各组分进行色谱分析。色谱条件如表 2 所示。

表 2 色谱分析条件

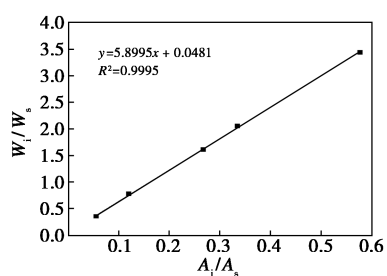
项目	参数	项目	参数
色谱柱	DB-FFAP	最终温度/ $^{\circ}\text{C}$	220
柱长/m	60	进样口温度/ $^{\circ}\text{C}$	250
检测器	FID 检测器	检测器温度/ $^{\circ}\text{C}$	250
初始温度/ $^{\circ}\text{C}$	70	进样量/ $\mu\text{L}$	0.6

定量分析:使用内标法对实验数据进行校正,内标物为正丁醇,溶剂为丙酮,通过配制一定浓度的样品绘制标准曲线,分别得到 MeOH、EC、DMC 和 EG

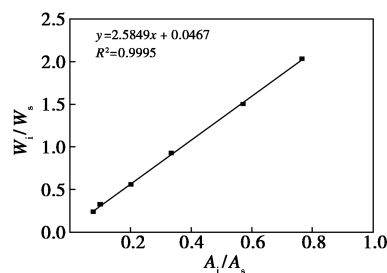
的标准曲线,如图 1 所示,其中  $A_i$  和  $W_i$  代表被测组分的峰面积和质量, $A_s$  和  $W_s$  代表内标物的峰面积和质量。



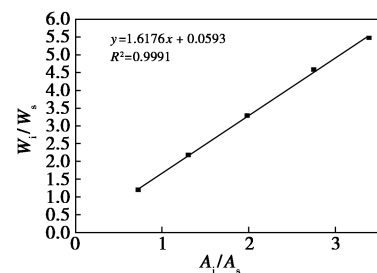
(a) DMC 的标准曲线



(b) EC 的标准曲线



(c) EG 的标准曲线



(d) MeOH 的标准曲线

图 1 MeOH、EC、DMC 和 EG 的标准曲线

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的筛选

选取了几种价格低廉、应用较为广泛的离子交换树脂进行催化剂筛选,相同条件下,研究不同离子交换树脂对 EC 转化率的影响,结果如表 3 所示。实验条件为:搅拌速率为 500 r/min,醇酯摩尔比为 8:1,催化剂质量为总质量的 3%,反应温度为 333.15 K。

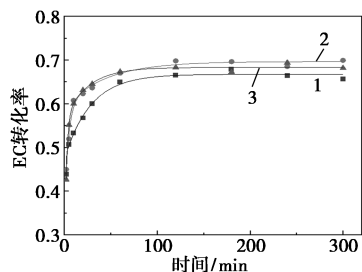
表 3 不同树脂催化剂下的 EC 转化率

编号	反应时间/h	催化剂	转化率/%
1	5	A1	69.93
2	5	A2	58.52
3	5	A3	53.85
4	5	A4	52.79
5	5	A5	44.93
6	5	A6	25.64
7	5	A7	14.97
8	5	A8	11.50
9	5	A9	10.82
10	5	A10	8.18

由表 3 可知,共筛选了 10 种不同的离子交换树脂,其中离子交换树脂 A1 在相同反应时间内比其他树脂有着更高的 EC 转化率,因此选择离子交换树脂 A1 作为酯交换合成碳酸二甲酯的催化剂。

## 2.2 外扩散的影响

在催化剂质量为总质量的 3%、醇酯摩尔比为 8:1、反应温度在 333.15 K 的条件下,研究搅拌速率 (400、500 r/min 和 600 r/min) 对 EC 转化率的影响,结果如图 2 所示。



1—400 r/min; 2—500 r/min; 3—600 r/min

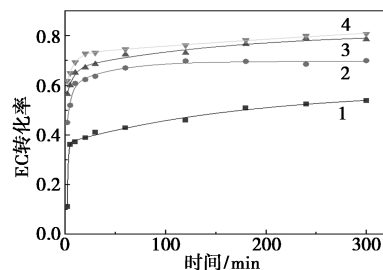
图 2 搅拌速率对 EC 转化率的影响

由图 2 可知,随着转速的增加,EC 转化率不断增加,但当转速从 500 r/min 增加到 600 r/min 时,EC 转化率并无明显较大提高,因此,当搅拌速率为 500 r/min 时已基本消除外扩散对实验的影响。如果继续增大搅拌速率,会增加离子交换树脂之间撞击的几率,从而使催化剂发生破裂,同时电能的消耗也会增加。综上所述,选择 500 r/min 作为搅拌转速。

## 2.3 醇酯摩尔比的影响

对于可逆反应来说,增加一种反应物的含量,会使另一种反应物的转化率增大,促使反应正向进行。本实验在催化剂质量为 MeOH 和 EC 总质量的 3%、

反应温度为 333.15 K、转速为 500 r/min 的条件下,考察了 6:1、8:1、10:1 和 12:1 4 种不同醇酯摩尔比对 EC 转化率的影响,结果如图 3 所示。



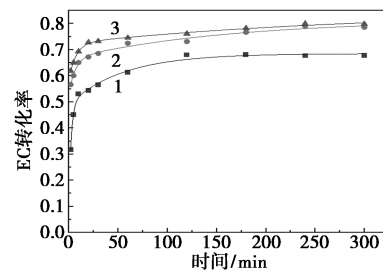
1—6:1; 2—8:1; 3—10:1; 4—12:1

图 3 摩尔比对 EC 转化率的影响

由图 3 可知,随着醇酯摩尔比的增大,EC 转化率也随之增大,当醇酯摩尔比为 10:1 时,EC 转化率为 78.97%;当醇酯摩尔比为 12:1 时,EC 转化率为 79.92%,只增加了 1%。增加醇酯摩尔比对提高 EC 转化率影响很小,所以选择醇酯摩尔比为 10:1 进行后续实验。

## 2.4 催化剂质量分数的影响

在醇酯摩尔比为 10:1、搅拌速率为 500 r/min、反应温度为 333.15 K 的条件下,考察催化剂质量分数 (2%、3% 和 4%) 对 EC 转化率的影响,结果如图 4 所示。



1—2%; 2—3%; 3—4%

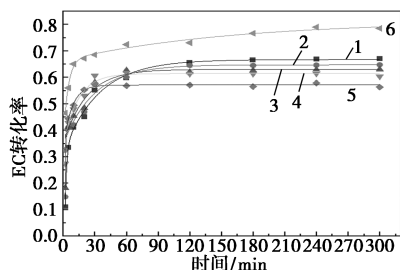
图 4 催化剂质量分数对 EC 转化率的影响

由图 4 可知,当催化剂质量分数为 2% 时,EC 转化率为 68.08%,但当催化剂质量分数增加到 4% 时,EC 转化率为 78.98%,这是由于随着催化剂质量分数的增加,用于酯交换反应的活性位点增加,从而导致更高的反应速率,但当催化剂质量分数从 3% 增加到 4% 时,EC 转化率无较高的提升,从经济角度考虑,选用催化剂质量分数为 3% 进行后续实验。

## 2.5 反应温度的影响

在醇酯摩尔比为 10:1、搅拌速率为 500 r/min、催化剂质量为总质量的 3% 的条件下,考察反应温

度对 EC 转化率的影响,结果如图 5 所示。



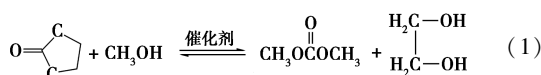
1—308.15 K; 2—313.15 K; 3—318.15 K; 4—323.15 K; 5—328.15 K; 6—333.15 K

图 5 反应温度对 EC 转化率的影响

由图 5 可知,在反应温度为 308.15~328.15 K 的范围内,温度的升高导致 EC 转化率的降低,说明该反应为放热反应。当反应温度为 333.15 K 时,EC 转化率增大,这是由于电子诱导作用<sup>[18]</sup>,升高温度促进甲氧基与羰基之间发生亲核作用,推动正反应进行,使 EC 转化率增大。

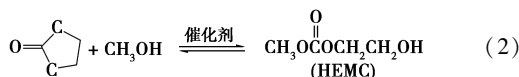
### 3 反应动力学

EC 和甲醇反应的化学方程式为:



EC 和甲醇酯交换反应过程中,Bristow 等<sup>[19]</sup>已通过光谱证明中间产物羟乙基甲基碳酸酯 ( $\text{CH}_3\text{OCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , 简称 HEMC) 的存在,Knifton 等<sup>[20]</sup>通过进一步的实验发现,在碱性催化剂的作用下,在短时间内或低温条件下,HEMC 才能被检测到。

离子交换树脂催化 EC 和甲醇的反应机理为:催化剂活化甲醇分子形成甲氧基,带负电的甲氧基攻击 EC 中带正电的羰基碳,发生亲核取代后得到中间产物 HEMC,其继续与甲醇反应,得到产物 DMC 和乙二醇,反应方程式为:



#### 3.1 反应平衡常数

在催化剂质量为总质量的 3%、搅拌速率为 500 r/min、反应时间为 5 h、醇酯摩尔比为 8:1 的条件下,测定了 308.15、313.15、318.15、323.15、328.15 K 5 个不同温度下的平衡组成,并计算出反应平衡常数:

$$K_{\text{eq}} = (C_{\text{DMC}}C_{\text{EG}})/(C_{\text{EC}}C_{\text{MeOH}}^2) \quad (4)$$

式中: $K_{\text{eq}}$  为平衡常数; $C_i$  为摩尔浓度, mol/L。

根据范特霍夫方程,得到平衡常数  $K$  与温度的表达式为:

$$(d \ln K_{\text{eq}})/dT = \Delta H/RT^2 \quad (5)$$

式中: $\Delta H$  标准摩尔反应焓, kJ/mol;  $R$  为气体常数, 8.3145 J/(mol·K)。

将式(5)积分得到反应平衡常数和反应温度之间的关系:

$$\ln K_{\text{eq}} = -\Delta H/RT + C \quad (6)$$

将不同温度下  $\ln K_{\text{eq}}$  对  $T^{-1}$  作图,得到化学平衡常数和温度的关系,如图 6 所示,对其进行线性回归得到方程:

$$\ln K_{\text{eq}} = 2431/T - 12.715 \quad (7)$$

由方程(7)可知,该酯交换反应的反应热  $\Delta H$  为 -20.21 kJ/mol,  $\Delta H < 0$ ,说明正向反应为放热反应。

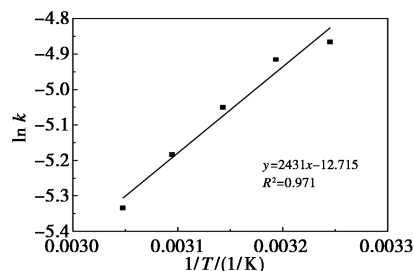


图 6 反应温度对平衡常数的影响

#### 3.2 动力学方程的推导

由于中间产物 HEMC 的浓度很低,因此可以假设第 2 步反应极快,一旦生成 HEMC 就立即转化为 DMC 和乙二醇,则第 1 步为慢反应,为整个反应的控制步骤,则反应速率表达式为:

$$\gamma_{\text{EC}} = -(dC_{\text{EC}})/dt = k_+ C_{\text{EC}}C_{\text{MeOH}} - k_- C_{\text{HEMC}} \quad (8)$$

第 2 步的平衡常数  $K_2$  表达式为:

$$K_2 = (C_{\text{DMC}}C_{\text{EG}})/(C_{\text{HEMC}}C_{\text{MeOH}}) \quad (9)$$

总平衡常数  $K$  表达式为:

$$K = K_1K_2 = (k_+/k_-)K_2 \quad (10)$$

将式(9)和式(10)带入到式(8)中可得反应速率方程:

$$\gamma_{\text{EC}} = -(dC_{\text{EC}})/dt = k_+ [C_{\text{EC}}C_{\text{MeOH}} - (C_{\text{DMC}}C_{\text{EG}})/(KC_{\text{MeOH}})] \quad (11)$$

因此甲醇和 EC 的酯交换反应动力学方程为:

$$\gamma_{\text{EC}} = k_+ C_{\text{EC}}C_{\text{MeOH}} - k_- [(C_{\text{EG}}C_{\text{DMC}})/C_{\text{MeOH}}] \quad (12)$$

式中: $\gamma$  为反应速率, mol/(L·min);  $k_+$  为正反应速率常数, L/(mol·min);  $k_-$  为逆反应速率常数, mol<sup>-1</sup>;  $K_{\text{eq}} = k_+/k_-$ 。

### 3.3 动力学数据拟合

使用龙格-库塔法对动力学方程(12)积分,求出 EC 浓度的计算值随时间变化的曲线,然后利用最小二乘法,以 EC 浓度实验值和计算值的残差的平方和进行优化,得到每个温度下最优化的动力学参数,根据阿伦尼乌斯方程得到反应速率常数与反应温度的倒数的表达式为:

$$\ln k_{\pm} = -E_{\pm}/RT + \ln A \quad (13)$$

对反应温度的倒数与反应速率常数的对数进行拟合,结果如图 7 所示。

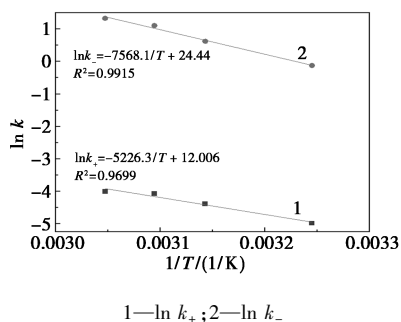


图 7 反应速率常数与温度的关系

从图 7 中可知,  $\ln k$  与  $T^{-1}$  为线性关系且线性拟合较好,根据式(13)可知,截距为  $\ln A$ ,斜率为  $-E_{\pm}/R$ ,从而求出该反应的活化能和指前因子,由此得到 EC 和甲醇酯交换合成 DMC 的阿伦尼乌斯方程:

$$k_{+} = 4.628 \times 10^3 \exp(-3.908 \times 10^4/RT) \quad (14)$$

$$k_{-} = 1.57 \times 10^9 \exp(-5.707 \times 10^4/RT) \quad (15)$$

最终得到 EC 和甲醇酯交换的反应动力学方程为:

$$\gamma_{EC} = 4.628 \times 10^3 e^{-(3.908 \times 10^4)/RT} C_{EC} C_{MeOH} - 1.57 \times 10^9 e^{-(5.707 \times 10^4)/RT} [(C_{EC} C_{DMC})/C_{MeOH}] \quad (16)$$

### 3.4 动力学模型的验证

将反应动力学拟合得到的 EC 浓度和实验值进行对比,从而验证该模型的正确性。在搅拌速率为 500 r/min、催化剂质量分数为 3%、醇酯摩尔比为 10:1 的条件下,对比 323.15 K 和 328.15 K 2 个温度条件下的计算值和实验值,结果如图 8 所示。

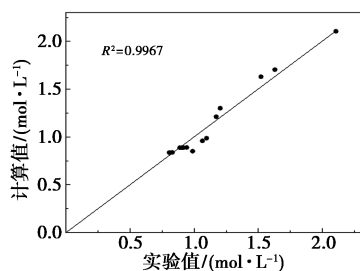


图 8 EC 浓度的计算值和实验值的比较

从图 8 中可以看出,实验值和计算值的误差较小,其相关系数为 0.9967,证明实验值和模拟值有较高的相关性,可以准确地描述 EC 和甲醇的酯交换反应。

## 4 结论

(1) 在间歇釜中对 EC 和甲醇酯交换合成 DMC 进行研究,确定催化效果最好的离子交换树脂作为该反应的催化剂,确定了适宜的反应条件:搅拌速率为 500 r/min、催化剂质量为总质量的 3%、醇酯摩尔比为 10:1、反应温度为 333.15 K。

(2) 通过热力学分析可知,该反应为放热反应,其反应焓变  $\Delta H = -20.21$  kJ/mol。

(3) 该酯交换反应采用拟均相模型对动力学数据进行拟合,得到 EC 和甲醇的反应动力学方程为:

$$\gamma_{EC} = 4.628 \times 10^3 e^{-(3.908 \times 10^4)/RT} C_{EC} C_{MeOH} - 1.57 \times 10^9 e^{-(5.707 \times 10^4)/RT} [(C_{EC} C_{DMC})/C_{MeOH}]$$

(4) 通过对实验值和模拟值进行对比,相关系数为 0.9967,从而验证了该模型的准确性,可用于下一步对反应精馏的模拟。

## 参考文献

- [1] 方云进,肖文德.绿色工艺的原料——碳酸二甲酯[J].化学通报,2000,(9):19-25.
- [2] 李波,宋淑群,汪志国.碳酸二甲酯发展现状及前景[J].精细石油化工进展,2011,12(6):38-41.
- [3] Kumar P, Kaur R, Verma S, et al. The preparation and efficacy of SrO/CeO<sub>2</sub> catalysts for the production of dimethyl carbonate by transesterification of ethylene carbonate[J]. Fuel, 2018, 220(15): 706-716.
- [4] Pacheco M A, Marshall C L. Review of dimethyl carbonate (DMC) manufacture and its characteristics as a fuel additive[J]. Energy & Fuels, 1997, 11(1): 2-29.
- [5] Ein-Eli Y. Dimethyl carbonate (DMC) electrolytes—the effect of solvent purity on Li-ion intercalation into graphite anodes[J]. Electrochemistry Communications, 2002, 4(8): 644-648.
- [6] Kumar P, Srivastava V C, Tangar U L, et al. Recent progress in dimethyl carbonate synthesis using different feedstock and techniques in the presence of heterogeneous catalysts[J]. Taylor & Francis, 2021, (3): 363-421.
- [7] 杜治平,黄丽明,林志坤,等.甲醇氧化羰基化合成碳酸二甲酯反应机理研究进展[J].化工进展,2012,31(10): 2213-2220.
- [8] 肖远胜,张书笈,赵维君.酯交换法同时合成碳酸二甲酯及乙二醇[J].精细石油化工,2000,(2): 1-3.
- [9] 杨水晶,荣萍,王登峰.尿素醇解法绿色合成碳酸二甲酯催化剂的研究进展[J].广州化工,2018,46(3): 8-10.

(下转第 207 页)

- 101(1/2):27-39.
- [21] Yang M, Wang H B, Ning P Y, *et al.* Extracting of humic acid from swampy soil by dilute base [J]. *Chemical World*, 2002, 43(7): 351-353.
- [22] 谢群, 郭楚玲, 党志, 等. 雷州半岛近海沉积物中腐殖质的分布和腐殖酸特性研究[J]. *热带海洋学报*, 2016, 35(4): 112-121.
- [23] 彭龙贵, 陈姝杉, 程焕全, 等. 煤矸石中腐殖酸的提取[J]. *化工环保*, 2023, 43(3): 359-364.
- [24] 郭雅妮, 马畅柠, 惠璠, 等. 风化煤中腐殖酸的提取及其性能表征[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(5): 3153-3160.
- [25] 张凯璇, 张翅鹏, 吴攀, 等. 铁还原菌对土壤胶体吸附与释放砷的影响[J]. *地球与环境*, 2023, 51(1): 108-116.
- [26] Ye Z, Xu D, Zhong J, *et al.* Influence of soil colloids on the transport of Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> under different pH and ionic strength conditions [J]. *Agronomy*, 2024, 14(2): 352.
- [27] Asahi R, Mmorikawa T, Ohwaki T. Visible-light Photocatalysis in Nitrogen-doped Titanium Oxides[C]. //200th Meeting of the Electrochemical Society (Abstracts), 2001.
- [28] Ihara T, Miyoshi M, Iriyama Y, *et al.* Visible-light-active titanium oxide photocatalyst by an oxygen-deficient structure and by nitrogen doping[J]. *Applied Catalysis B*, 2003, 42(4): 403-409.
- [29] John H M, Sv F. Iron deficiency limits phytoplankton growth in the north-east Pacific subarctic [J]. *Nature*, 1988, 331(6154): 341-343.
- [30] Thurman E M, Malcolm R L. Preparative isolation of aquatic humic substances [J]. *Environmental Science & Technology*, 1981, 15(4): 463-464.
- [31] Hill J, Byars E A, Sharp J H. An experimental study of combined acid and sulfate attack of concrete [J]. *Cement & Concrete Composites*, 2003, 25(8): 997-1003.
- [32] 夏明明, 刘佳, 吴萌, 等. 含钙添加剂处理下不同秸秆腐解产物可溶性有机质三维荧光特征变化[J]. *光谱学与光谱分析*, 2024, 44(1): 118-124.
- [33] 张文杰, 蒋峰永. 可溶性有机质对土壤胶体可移动性影响试验研究[J]. *岩土工程学报*, 2021, 43(11): 2013-2019.
- [34] Yingnan W, Lingjian K, Meiling W, *et al.* Study on the effect of KMnO<sub>4</sub>-modified humic acid residues on the removal of Hg(II)/Pb(II) from solution [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(5): 69.
- [35] Peng Z, Zhanbin H, Ping W, *et al.* Two recyclable and complementary adsorbents of coal-based and bio-based humic acids; High efficient adsorption and immobilization remediation for Pb(II) contaminated water and soil [J]. *Chemosphere*, 2023, 318: 137963.
- [36] 江建斌, 鞠振宇, 梅皓天. 不同淋洗剂对污染土壤重金属形态分布的影响研究[J]. *上海国土资源*, 2022, 43(1): 49-52.
- [37] 可欣, 李培军, 张昀, 等. 酒石酸淋洗过程中重金属形态变化 [J]. *辽宁工程技术大学学报(自然科学版)*, 2008, 27(z1): 289-291.
- [38] 张昊, 樊文华, 田剑, 等. 不同改良剂施用量和次数对黄土区煤矿复垦土壤团聚体和有机碳含量的影响[J]. *应用与环境生物学报*, 2023, 29(4): 987-993.
- [39] Wei Y, Wu X, Zeng R, *et al.* Spatial variations of aggregate-associated humic substance in heavy-textured soils along a climatic gradient [J]. *Soil and Tillage Research*, 2020, 197(1): 104497.
- [40] Tomazelli D, Peron R A D S, Mendes S D C, *et al.* Plant diversity and root traits shape rhizosphere microbial communities in natural grasslands and cultivated pastures [J]. *Rhizosphere*, 2024, 29: 100864.
- [41] Zheng X, Chen J, Liu J, *et al.* Effect of nitrogen addition on tiger nut (*Cyperus esculentus*.) rhizosphere microbial diversity and drive factions of rhizosphere soil multifunctionality in sandy farmland [J]. *Agronomy*, 2024, 14(2): 81-87.
- [42] Ahmad N A H, Husin N B, Noh N I M, *et al.* Enhancing biocement precipitation potential of locally isolated soil ureolytic bacteria using seawater [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2024, 96: 73-77.
- [43] Gao Y, Zhang Y, Wang H, *et al.* Improving the key enzyme activity, conversion intensity, and nitrogen supply capacity of soil through optimization of long-term oilseed flax rotation planting patterns in dry areas of the loess plateau of China [J]. *Agronomy*, 2024, 14(2): 71-82.
- [44] Kinga J, Zofia O, Sonia P. Watercress (*Nasturtium officinale*) as a novel plant-based alternative to synthetic soil urease inhibitor sources [J]. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 2023, 23(3): 4212-4217.
- [45] 黄兆玮, 董磊, 王趁义, 等. 新型脲酶抑制剂对土壤脲酶活性和土壤微生物量的影响[J]. *中国水土保持科学(中英文)*, 2021, 19(5): 99-105. ■
- .....
- (上接第 201 页)
- [10] Peng B, Heruishi, Huiember, *et al.* Overcoming thermodynamic limitations in dimethyl carbonate synthesis from methanol and CO<sub>2</sub> [J]. *Catalysis Letters*, 2018, 148(7): 1914-1919.
- [11] Liu M, Konstantinova M, Negahdar L, *et al.* The role of Zn in the sustainable one-pot synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide, methanol and propylene oxide [J]. *Chemical Engineering Science*, 2021, 231: 116267.
- [12] 肖二飞, 钱胜涛, 王佳欣, 等. 碳酸二甲酯合成技术进展 [J]. *广东化工*, 2023, 50(11): 73-75.
- [13] 桂新胜, 曹发海, 刘殿华, 等. 超临界条件下二氧化碳与甲醇直接合成碳酸二甲酯 [J]. *高校化学工程学报*, 1998, (2): 152-156.
- [14] 郭琳, 韩艳辉, 袁秋华, 等. 碳酸二甲酯工业合成技术与市场现状浅析 [J]. *合成纤维*, 2022, 51(9): 7-11.
- [15] 李梦颖. 甲醇钾催化合成碳酸二甲酯工艺研究及流程模拟 [D]. 天津: 天津大学, 2020.
- [16] Yang Z Z, Dou X Y, Wu F, *et al.* NaZSM-5-catalyzed dimethyl carbonate synthesis via the transesterification of ethylene carbonate with methanol [J]. *Canadian Journal of Chemistry*, 2011, 89(5): 544-548.
- [17] 李柏春, 高永宽, 王晓文, 等. 酯交换法合成仲丁醇的动力学研究 [J]. *化学工程*, 2016, 44(9): 49-54.
- [18] 张学玲. KF/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化碳酸乙烯酯与甲醇酯交换及响应曲面法分析 [D]. 天津: 河北工业大学, 2021.
- [19] Bristow P A, Tillett J G. Transesterification of cyclic esters [J]. *Tetrahedron Letters*, 1967, 8(10): 901-903.
- [20] Knifton J F, Duranleau R G. Ethylene glycol-dimethyl carbonate co-generation [J]. *Journal of Molecular Catalysis*, 1991, 67(3): 389-399. ■