

综述与专论

DOI: 10.11949/0438-1157.20251332

碳酸二甲酯-甲醇共沸体系的节能分离技术研究进展

张阳光¹, 王顺¹, 刘杨¹, 储金科¹, 石慧², 汤吉海^{1,3}, 崔咪芬¹, 乔旭^{1,3}, 夏铭¹

(¹ 南京工业大学化工学院, 材料化学工程全国重点实验室, 江苏 南京 211816; ² 南京工业大学化学与分子工程学院, 江苏 南京 211816; ³ 国家“江苏先进生物与化学制造”协同创新中心, 江苏 南京 211816)

摘要: 碳酸二甲酯(DMC)是重要的绿色化工中间体和锂电池电解液溶剂, 然而, 在DMC生产过程中, DMC与甲醇(MeOH)往往形成共沸体系且存在夹点区域, 导致分离难度大, 能耗占比高, 是制约DMC节能高效生产的关键瓶颈。不同合成工艺如酯交换法、氧化羰基化法、尿素醇解法和二氧化碳直接合成法等所产生的DMC/MeOH混合物组成存在差异, 直接影响分离难度、能耗、节能策略及技术适配性, 因此亟需开展针对不同进料特性的节能高效分离技术的调研与研究。为此, 针对DMC/MeOH共沸体系的节能分离, 系统综述了变压精馏、萃取精馏、非均相共沸精馏及膜分离四种技术的基本原理、工艺流程、关键参数、节能方向和应用特性, 重点分析了基于不同进料组成的技术适配规律: 较低浓度的DMC进料时, 萃取精馏展现操作弹性与经济性优势; 较高浓度(近共沸组成)的DMC进料时, 热集成非均相共沸精馏与变压精馏更具竞争力, 精馏-膜耦合技术为节能分离提供重要支撑。展望未来, 开发传统精馏耦合低成本绿色材料(膜、离子液体等)的集成工艺, 将成为推动DMC节能、低碳和高值化发展的重点研发方向。

关键词: 碳酸二甲酯; 共沸物; 分离; 精馏; 膜

中图分类号: TQ 028

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2026) 07-3675-16

Research progress on energy-saving separation of dimethyl carbonate/methanol azeotropic mixture

ZHANG Yangguang¹, WANG Shun¹, LIU Yang¹, CHU Jinke¹, SHI Hui², TANG Jihai^{1,3},
CUI Mifen¹, QIAO Xu^{1,3}, XIA Ming¹

(¹ State Key Laboratory of Material-Oriented Chemical Engineering, College of Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, Jiangsu, China; ² School of Chemistry and Molecular Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, Jiangsu, China; ³ Jiangsu National Synergetic Innovation Center for Advanced Materials, Nanjing 211816, Jiangsu, China)

Abstract: Dimethyl carbonate (DMC), as a crucial green chemical intermediate and solvent for lithium battery electrolytes, in production, DMC and methanol (MeOH) often form an azeotrope with pinch regions, making separation difficult and energy-intensive. The DMC/MeOH composition varies with synthesis routes, including

收稿日期: 2025-11-27 修回日期: 2026-01-12

通信作者: 夏铭(1987—), 男, 博士, 副研究员, Sciengart@163.com and mxia@njtech.edu.cn

第一作者: 张阳光(2001—), 男, 硕士研究生, 18317637815@163.com

基金项目: 江苏省碳达峰碳中和科技创新专项资金项目(BT2025004); 国家自然科学基金项目(22202225, 22208361, 22208154); 南京工业大学
新进人才启动项目(39801177); 南京工业大学2025年校级教改课题(20250132); 南京工业大学本科课程思政示范课程建设项目(20240030);
南京工业大学化学与分子工程学院教育教学改革拔尖创新人才项目(2024YB02)

引用本文: 张阳光, 王顺, 刘杨, 储金科, 石慧, 汤吉海, 崔咪芬, 乔旭, 夏铭. 碳酸二甲酯-甲醇共沸体系的节能分离技术研究进展[J]. 化工学报, 2026, 77(7): 3675–3690

Citation: ZHANG Yangguang, WANG Shun, LIU Yang, CHU Jinke, SHI Hui, TANG Jihai, CUI Mifen, QIAO Xu, XIA Ming. Research progress on energy-saving separation of dimethyl carbonate/methanol azeotropic mixture[J]. CIESC Journal, 2026, 77(7): 3675–3690

transesterification, oxidation carbonylation, urea alcoholysis, and direct CO₂ synthesis, directly influences separation complexity, energy demand, and technology applicability. Therefore, research and investigation of energy-efficient separation technologies tailored to different feed characteristics are urgently needed. To address this, this systematic review examines the mechanisms, key parameters, and application characteristics of four mainstream separation technologies for DMC/MeOH azeotropic systems: pressure swing distillation, azeotropic distillation, extraction distillation, and membrane separation. It focuses on analyzing the adaptability patterns of these technologies based on different feed compositions. For a low concentration of DMC feeding, extractive distillation demonstrates operational flexibility and economic advantages. For the high-concentration DMC feedstocks (near the azeotropic composition), heterogeneous azeotropic distillation and pressure swing distillation become more competitive. Membrane coupling technology provides crucial support for energy-saving separation. It also prospects that the research and development focus will be on the integrated process of coupling distillation with low-cost green membrane materials and other separation media to promote the production of energy-saving and low-carbon DMC.

Keywords: dimethyl carbonate; azeotrope; separation; distillation; membrane

引 言

在全球绿色发展理念持续深化的背景下,化学工业正着力推动以环境友好型技术与产品替代方案,革新高危生产工艺、替代有毒有害化合物,助力全球可持续发展目标的落地实现^[1-2]。碳酸二甲酯(dimethyl carbonate, DMC)凭借其低毒性、优良的环境相容性及卓越的物理化学特性,已成为当前绿色化工领域备受关注的新型中间体^[3],其分子结构(CH₃O—C=O—OCH₃)含两个碳基反应活性位点,且甲基(—CH₃)、甲氧基(CH₃O—)、羰基(C=O)等有机官能团的存在^[4],使其具备丰富的反应选择性与结构可调性,进而成为光气、氯甲酸甲酯、硫酸二甲酯等高毒、高环境风险化学试剂的高效绿色替代物,在有机合成、精细化工等领域展现出不可替代的应用价值^[5-7]。

根据国标 GB/T 33107—2016(表1),DMC按照纯度要求分为工业级和电池级^[8]。工业级DMC要求其纯度高于99.5%(质量分数),可用于生产化工替代品、医药中间体、农药配制、建材涂料等^[9];电子级DMC要求其纯度高于99.99%(质量分数),能够与其他溶剂按比例混配成锂电池电解液溶剂,被誉为锂电池的“动力血液”,在绿色化工体系中占据关键地位^[10-11]。

传统的DMC合成主要依赖光气法,该工艺以光气与MeOH为原料,但光气本身具有剧毒性及强腐蚀性,已逐步被淘汰^[12]。开发环境友好的非光气DMC合成路线成为必然趋势。如图1所示,目前DMC的合成方法包括酯交换法、MeOH氧化羰基化

表1 国标GB/T 33107—2016技术指标

Table 1 Technical specifications of the national standard GB/T 33107—2016

项目	指标		
	电子级	优级	一级
碳酸二甲酯/(质量分数)	≥99.99	≥99.9	≥99.5
甲醇/(质量分数)	≤0.002	≤0.020	≤0.050
水/(质量分数)	≤0.003	≤0.020	≤0.10
密度ρ/(g/cm ³)	1.071±0.005		
钠/(μg/ml)	≤1.0		
钾/(μg/ml)	≤1.0		
铜/(μg/ml)	≤1.0		
铁/(μg/ml)	≤1.0		
铅/(μg/ml)	≤1.0		
锌/(μg/ml)	≤1.0		
铬/(μg/ml)	≤1.0		
镍/(μg/ml)	≤1.0		

法、尿素醇解法、二氧化碳(CO₂)直接合成法和电化学合成法等^[13-18]。然而,这些合成过程均产生DMC/MeOH共沸体系,导致后续分离难度大、能耗高;近年来DMC产能持续扩大,单价持续走低^[19],这对生产企业降本、增效、提质提出挑战 and 新的要求,探索节能分离技术成为生产企业降本增效的重要出路,同时,近年来锂离子电池的快速发展,使得高纯电子级DMC成为新的需求增长极,也成为生产企业产品高值化的出路。为此,开展DMC/MeOH共沸体系的节能分离调研很有必要且极其重要。

国内外学者已在该领域开展大量研究,改进或提出诸如变压精馏(PSD)、非均相共沸精馏(HAD)、萃取精馏(ED)和膜分离及其耦合的多种分离技术,

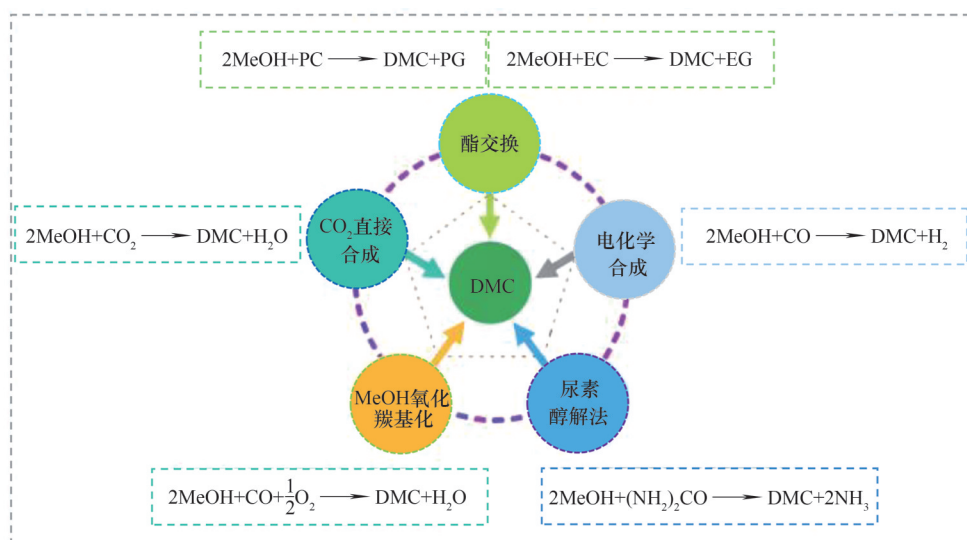


图1 碳酸二甲酯主要合成工艺

Fig.1 The main synthesis process of dimethyl carbonate

为进一步深化DMC/MeOH共沸体系的节能高效分离调研与研究,本文综述了近年来DMC合成技术及DMC/MeOH共沸体系分离技术的研究进展,针对分离能耗高和原料适配性的问题,重点介绍PSD、HAD、ED及膜分离技术在该体系分离中的分离原理、进料特征、能耗与分离效果,并遵循工业化学绿色、低碳和高值化发展趋势,展望DMC/MeOH共沸体系分离在行业节能降耗、企业降本增效的技术方向。

1 碳酸二甲酯合成技术发展现状

近年来,国内DMC的工业生产已经发展出多种非光气工艺路线,例如浙江石化、江苏奥克所采用的碳酸乙烯酯(EC)酯交换路线,石大胜华、万华化学采

用的碳酸丙烯酯(PC)酯交换路线,安徽红四方、重庆东能采用的MeOH氧化羰基化法,中科惠安采用的尿素醇解法^[19]。表2列举了国内DMC制造商所采用的主要工艺路线以及各生产工艺产能。此外,DMC的合成方法还有CO₂直接合成法、电化学合成法等。

酯交换法以CO₂与环氧乙烷或环氧丙烷反应生成的EC或PC为原料,与MeOH发生反应生成DMC^[20]。该工艺通过反应将CO₂转化为聚酯材料,实现了碳资源再利用,减少了CO₂排放,符合当前碳减排、碳中和的趋势,且原子利用率高^[21],反应条件温和,原料MeOH廉价易得,更符合生产企业降本增效的发展需求,被公认为最具产业化前景的DMC合成路线^[22-23],并已由Texaco、Shell等企业实现产业化^[6,24],且技术成熟成为中国大部分生产企业首选的工艺路线。

表2 中国碳酸二甲酯制造商主要工艺路线

Table 2 Main process route of Chinese dimethyl carbonate manufacturers

企业名称	工艺路线	产能/(万吨/年)	合计
浙江石化	EC酯交换法	20	酯交换法产能64.1万吨/年
石大胜华	PC酯交换法	12.5	
铜陵金泰	PC酯交换法	9	
万华化学	PC酯交换法	8	
东营海科	PC酯交换法	6	
维尔斯化工	PC酯交换法	6	
江苏奥克	EC酯交换法	2.6	氧化羰基化法产能18万吨/年
重庆东能	液相羰基化	7	
重庆万盛	液相羰基化	6	
安徽红四方	气相羰基化	5	
中科惠安	尿素醇解	5	尿素醇解法产能5万吨/年

MeOH 氧化羰基化法根据反应相态可分为气相法和液相法^[25-27]。液相法已实现工业化应用且时空收率较高,但仍面临产物与催化剂分离困难、设备腐蚀以及操作压力过高等技术挑战。相比之下,气相法操作压力较低,无须催化剂分离循环,副产物水易脱除,更具工艺优势^[28]。气相 MeOH 氧化羰基化法可进一步细分为直接法和间接法,间接法因其优异的原子经济性、温和的反应条件以及较低的操作成本而成为研究热点^[29-31]。

尿素醇解法以尿素与醇类为原料,由中科院山西煤化所提出并完成千吨级验证,在此基础上实现万吨级工业化生产。这种工艺的优势在于利用氮源,原料廉价易得^[32],反应条件相对温和,无有害排放^[33-35]。但该路线受到地域性限制,需求尿素原料来源易得,同时反应中存在尿素析出和转化效率低等问题,仍需进一步研究突破。

CO₂直接合成法以 CO₂和 MeOH 为原料直接合成 DMC 具有显著的资源与环境价值^[36]。该方法在特定催化剂^[37-42]和反应条件下,可实现 CO₂与 MeOH 向 DMC 的转化,具有资源利用率高、环境友好、可持续性强的优势^[43]。但反应需在高温高压下进行^[44],导致设备成本与能耗激增,且 DMC 选择性偏低^[45-46]。与之对比,同样以 CO₂和 MeOH 为原料的电化学合成法^[18],反应条件虽温和,通过优化电极材料、电解质与装置可实现较高产率和选择性,但电极材料成本高昂,限制了其发展^[47]。

综上,上述非光气合成工艺虽在反应路径、原子经济性或绿色属性上各有优势,但由于均以 MeOH 作为原料,且反应过程中普遍 MeOH 过量以

提高 DMC 的产率,不可避免地存在未反应的 MeOH 与生成的 DMC 形成共沸体系^[48]。该共沸体系受热力学相平衡限制,常规精馏技术无法突破精馏边界,难以实现二者的节能高效分离,不能满足绿色低碳的本质要求,同时不能满足电池电解液等产品对 DMC 纯度的要求,制约了高纯度 DMC 的节能生产,因此,在如今 DMC 产能持续扩大,单价持续走低的背景下,探索节能、低碳、高效的分离技术具有重要的经济价值。

2 碳酸二甲酯-甲醇共沸体系分离技术

针对 DMC/MeOH 共沸体系分离能耗高、常规精馏技术受限的问题,国内外研究提出了基于正偏差共沸物对压力变化敏感性的 PSD 技术,通过外加夹带剂调控相平衡的 HAD 与 ED 技术,以低能耗、无溶剂为特点的膜分离技术及多技术耦合工艺,并围绕不同技术思路提出了多种节能分离方案。

2.1 变压精馏分离技术

变压精馏(PSD)在不引入第三组分的前提下,基于拉乌尔定律及正偏差共沸物的压力敏感性,通过调控操作压力改变共沸物的平衡组成,循环迭代实现共沸体系的分离^[49]。该技术流程如图 2 所示,以 A 和 B 组成的二元共沸体系为例,进料 F 是上游生产的 A/B 二元近共沸物与高压塔塔顶循环流股混合为进料 F₁,首先进入压力为 P₁ 的低压塔内,结合 P₁、P₂ 压力下 A、B 两物质的 T-x-y 相图,塔釜得到 A 产品,塔顶为 P₁ 压力下的近共沸物,再进入压力为 P₂ 的高压塔,高压塔塔釜得到 B 产品,塔顶循环回低

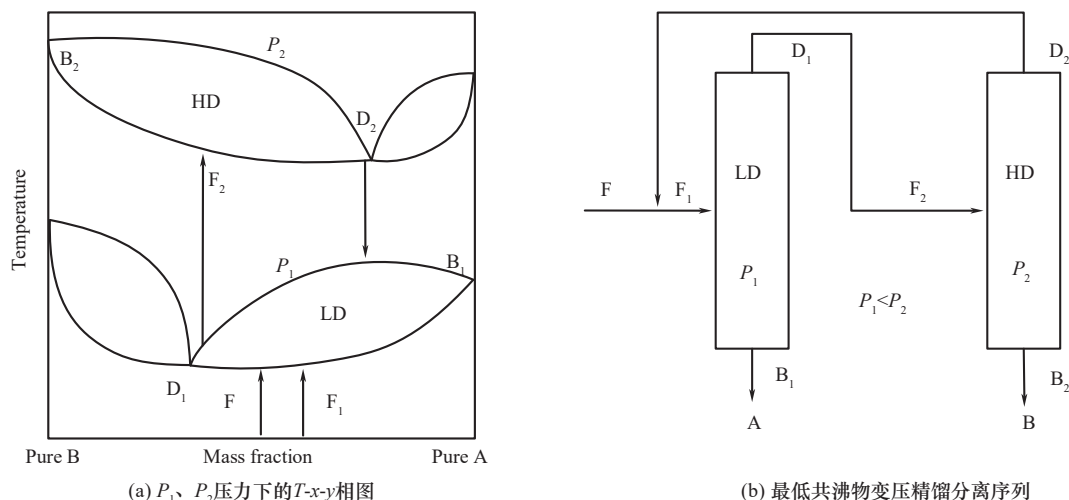


图 2 变压精馏分离原理(低压—高压)

Fig.2 Principle of pressure-swing distillation separation (LD—HD)

压塔进料。上述流程为先进入低压塔再进入高压塔,该技术分离共沸体系还可以选用先进入高压塔再进入低压塔,对于分离顺序的选择需要依据具体的共沸体系进料组成、操作压力、能耗和投资成本而定。

对于 DMC/MeOH 共沸体系,PSD 是最早实现工业化应用的分离技术,以低压—高压的分离顺序为例,上游生产的 DMC/MeOH 近共沸物进入低压塔,塔釜得到纯度较高的 MeOH 产品,塔顶为低压塔压力下的 DMC/MeOH 共沸物,再进入高压塔分离,高压塔塔釜得到 DMC,塔顶得到高压塔压力下的 DMC/MeOH 共沸物,循环回低压塔,在两个塔中循环迭代实现 DMC/MeOH 共沸体系的分离。

目前,针对 PSD 工艺在分离 DMC/MeOH 共沸体系中的应用,研究主要集中在两个方面:一是通过热力学模型优化提高模拟的精确度;二是通过热集成、热泵辅助等节能技术降低能耗、提升经济性。

在热力学模型优化方面,何康^[50]采用加压—常压精馏法分离 DMC/MeOH 共沸体系,选用 UNIQUAC 模型,回归 Luo 等^[51]的实验数据得到了较为准确的二元交互作用参数,在操作压力为 0.1~1.2 MPa,共沸组成(MeOH/DMC=0.7/0.3)进料,常压加压塔板数分别为 80 块和 30 块,得到了 99.5%(质量分数)的 DMC,为工艺模拟提供了可靠的热力学模型。李春山等^[52]在 UNIQUAC 模型回归实验数据的基础上,使用 RK 方程的气相非理想体系进行了校正,得到了适用于温度 337~440 K、压力 0.1~1.5 MPa 的二元交互作用参数,基于该模型优化工艺参数后,DMC 产品可达 99.9%(质量分数),拓展了该模型的适用范围与分离精度。毕利君等^[53]采用常压—加压—常压三塔分离工艺,使用 Wilson 模型回归实验数据,得到了 99.99%(质量分数)的 DMC,并且在优化工艺参数的前提下,对该工艺做了节能优化,蒸汽消耗节省 35.8%。为大规模工业应用提供了经济可行的多塔分离方案。

在节能技术方面,卫红梅等^[54]提出了完全热集成变压精馏(FTI-PSD)工艺,利用加压塔和常压塔两塔间存在的 74℃显著温差,实现了高压塔塔顶冷凝器与低压塔塔釜再沸器的直接热耦合。优化后的 FTI-PSD 工艺总能耗成本相较于常规 PSD 工艺,能耗与年度总费用(TAC)分别大幅降低约 46% 和 39.2%,且 DMC 与 MeOH 产品纯度均达到 99.5%(质

量分数),兼顾分离精度与节能效益。高海见等^[55]提出变压精馏热耦合工艺,采用热耦合技术后,冷凝器负荷与再沸器负荷分别显著降低 46.88% 和 45.68%;冷却水消耗量减少 77.2 t/h,低压蒸汽消耗量减少 1.5 t/h。最终产品 DMC 与 MeOH 纯度均大于 99.99%(质量分数),为工业化应用提供了精准的能耗与设备参数支撑。热泵技术的引入进一步突破了传统 PSD 的能耗瓶颈。林子昕等^[56]提出了热泵辅助变压精馏工艺,系统对比了四种热泵构型的节能性与经济性。研究表明,最优的中间再沸器蒸汽再压缩热泵方案相较于传统热集成工艺,可显著降低公用工程消耗 24.31%,年均操作费用(AC)与 TAC 分别降低 29.43% 与 12.58%。该结果充分证实了热泵技术在 PSD 工艺节能强化中的显著应用潜力。

热泵技术通过能量梯级利用与高效回收,提升了能量利用效率,为工艺的经济性提升提供了可行方案。除通过能量系统优化实现节能外,An 等^[57]提出了反应变压精馏(R-PSD)工艺,以反应精馏塔替代传统的高压塔,通过引入反应过程强化分离,并结合热集成技术降低能耗,同时联产高附加值丙二醇甲基醚,该工艺较传统的 PSD 工艺节能 46%,TAC 和 CO₂排放量分别降低 34.3% 和 45%,实现了分离过程的节能,为 DMC/MeOH 共沸体系分离提供了新型技术路线。表 3 列举了现有研究的 PSD 工艺参数、分离效果和能耗,从结果中可知,HD-LD 两塔 PSD 工艺的能耗较高,为 16.79 t 蒸汽/t DMC,这是由于该体系存在夹点区域^[59],分离出高纯度 DMC 的过程中能耗较高,经过热集成、热泵等节能技术降低能耗,产出 1 t DMC 需要消耗 3.33~5.41 t 蒸汽或者 0.15~0.84 MW 的电。因此,探索新型节能的分离技术成为生产企业降本、增效、提质的必然选择。

2.2 萃取精馏分离技术

萃取精馏(ED)通过引入高沸点的第三组分作为萃取剂,增强组分间相对挥发度从而实现共沸体系的分离^[60],大多数 ED 工艺流程如图 3 所示,A/B 近共沸物与重萃取剂 S 混合后组成进料 F1 进入 ED 塔,A 组分富集于塔顶馏出,塔釜产品为 B/S 的混合物,而后塔釜流股进入萃取剂回收塔实现塔顶产品 B 和塔釜萃取剂 S 的分离,重萃取剂 S 经过回收后循环至 ED 塔,并补充精馏过程中损失的少量萃取剂,完成循环,实现 A/B 近共沸物的分离。

表3 变压精馏分离效果、能耗与操作压力

Table 3 Separation performance, energy consumption and operating pressure of pressure-swing distillation

进料组成/%(质量分数)		DMC纯度/ %(质量分数)	能耗		类型	高压塔 压力/MPa	文献
DMC	MeOH		净蒸汽单耗/ (t/t DMC)	电力/ (MW/t)			
30	70	99.5	16.79	0	高压-低压两塔变压精馏	1.32	[50]
5	95	99.99	25.80	0	常压-加压-常压三塔精馏 (含加压-常压塔热集成)	1.3	[53]
10.9	89.1	99.5	32.73	0	完全热集成变压精馏 (低压-高压流程)	1.2	[54]
33.8	66.2	99.99	5.41	0	热耦合变压精馏 (高压-低压流程)	1.5	[55]
30	70	99.9	3.33	0.15	中间再沸器的热泵辅助 (高压-低压流程,方案Ⅲ)	0.7	[56]
30	70	99.9	0.54	0.84	塔底产品闪蒸式热泵精馏 (高压-低压流程,方案Ⅱ)	0.7	[56]
30	70	99.9	0	0.85	蒸汽再压缩热泵精馏 (高压-低压流程,方案Ⅰ)	0.7	[56]
30	70	99.9	0	0.84	串联换热蒸汽压缩式精馏 (高压-低压流程,方案Ⅳ)	0.7	[56]
30	70	99.9	3.58	0	反应变压精馏	0.76	[57]
10.89	89.01 ^①	99.5	16.95	0	变压精馏(高压-低压流程)	1.2	[58]

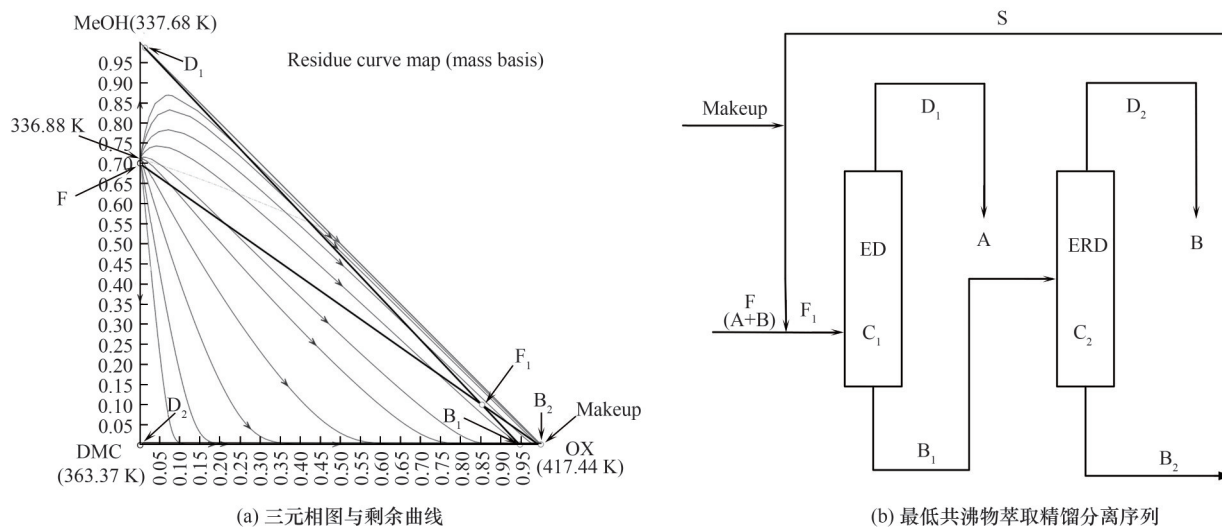
①进料含少量NH₃。

图3 萃取精馏分离原理

Fig.3 Principle of extractive distillation separation

对于DMC/MeOH共沸体系的分离,DMC/MeOH近共沸物与重萃取剂混合进入ED塔,塔顶馏出MeOH,DMC被重萃取剂带到塔釜,进入萃取剂回收塔,塔顶分离出高纯度的DMC,在塔釜完成萃取剂的回收并循环进入ED塔,实现DMC和MeOH的分离。该工艺中重萃取剂的选择对萃取精馏塔参数设计至关重要,直接决定分离效果与经济性^[61]。已有研究提出了萃取剂的筛选准则^[62-64],针对DMC/

MeOH共沸体系筛选萃取剂时,除需基于等挥发度曲线判断其对组分相对挥发度的提升效果及分离选择性外,还需要综合考虑毒性、沸点、单价、可获得性及回收的难易程度等因素。

当前研究围绕“节能”与“高效”目标,形成了有机溶剂与离子液体两大类夹带剂,对有机溶剂作萃取剂的研究中,李文秀等^[65]通过实验从乙酸丁酯、乙二醇(EG)、乙酸异戊酯中筛选了EG作为DMC/

MeOH 共沸物分离的萃取剂,实验与模拟结果表明,UNIFAC 模型能够对萃取精馏混合物系相平衡行为进行较准确的描述。Wang 等^[6]选用苯酚为萃取剂的萃取精馏工艺分离 DMC/MeOH,研究发现,提出的热集成萃取精馏工艺比对应的完全热集成 PSD 节省能耗约 55.2%,DMC 纯度达 99.8% (质量分数)。Chien 等^[66]通过等挥发度曲线分析淘汰 EG 与苯酚,确定苯胺为高效萃取剂,优化后萃取精馏工艺可产出 99.9% (质量分数)的 DMC,在进料状态相同的情况下,相较于苯酚作萃取剂再沸器能耗降低 32.8%。Matsuda 等^[61,67]通过实验验证乳酸乙酯对 MeOH-DMC 相对挥发度的增强效果优于 2-乙氧基乙醇、4-甲基-2-戊酮,更适用于 DMC/MeOH 共沸体系的萃取精馏分离。

最近,本课题组^[60]通过实验结合 Wilson 模型,经等挥发度曲线与剩余曲线图谱分析,对比 EG、苯酚、苯胺后,选定低毒、用量少的邻二甲苯为最优萃取剂。实验室规模验证与模拟结果吻合,证实了邻二甲苯分离有效性。对放大至 10000 t/a 萃取精馏工艺进行模拟与优化,可获得 99.9% (质量分数) DMC,与传统 PSD 相比,操作成本降低 34.66%、TAC 降低 26.95%、CO₂ 排放降低 42.53%,为节能、低碳、高纯度分离提供可行路径。Hu 等^[68]开发了模型预测—实验验证—流程优化的三层筛选法,从苯酚、草酸二甲酯等溶剂中筛选出水杨酸甲酯为最优萃取剂,模拟了水杨酸甲酯作萃取剂的常规萃取精馏工艺和热集成萃取精馏工艺,其中热集成的萃取精馏工艺得到单吨 99.7% (质量分数)的 DMC 产品消耗 2.24 t 蒸汽。Li 等^[69]基于密度泛函理论计算相互作用能

差,筛选二甲基亚砷为萃取剂,设计的萃取精馏流程与 Hu 等的水杨酸甲酯工艺相比,TAC 降低 8.2%。Zheng 等^[70]模拟了苯胺作萃取剂的萃取精馏隔壁塔工艺,获得 99.8% (质量分数)的 DMC,较传统双塔萃取精馏工艺,再沸器与冷凝器负荷分别降低 16.09% 和 11.85%,设备投资减少 25%。Ma 等^[71]测定 MeOH/DMC/草酸二甲酯三元体系 VLE 数据,结果表明 Wilson 模型拟合对该体系拟合最好,为工艺模拟与放大提供关键基础数据和模型参数。表 4 列举了 ED 工艺分离 DMC/MeOH 体系常用萃取剂、分离效果及能耗,有机溶剂在 ED 技术分离 DMC/MeOH 体系中能耗表现不俗,以苯胺为萃取剂的 ED 工艺,可分离出 99.9% (质量分数)的 DMC,产品蒸汽消耗为 3.11 t/t DMC,相较于两塔 PSD 工艺能耗大幅降低;以水杨酸甲酯为萃取剂的两塔 ED 工艺分离出单吨 99.7% (质量分数)的 DMC 能耗为 3.60 t 蒸汽,经热集成后,蒸汽消耗进一步降低为 2.24 t,以二甲基亚砷萃取 MeOH,将其夹带到塔釜,塔顶分离出 99.8% (质量分数)的 DMC,净蒸汽单耗仅 1.94 t/t DMC,相较于热集成、热泵等节能技术辅助的 PSD 工艺能耗仍具备竞争力。

然而,苯酚、苯胺、水杨酸甲酯等有机溶剂作为萃取剂在安全、环保和经济性方面存在较大隐患。相比之下,离子液体(ILs)^[72-74]由于其低挥发性、高稳定性等优势成为了“绿色夹带剂”的代表之一,有研究将其作为萃取剂用于分离 DMC/MeOH 体系。

Zhang 等^[75]和 Cai 等^[76]系统研究多种咪唑类、磷酸酯类 ILs,通过实验测定 101.3 kPa 下 MeOH/DMC/ILs 三元体系汽液平衡(VLE)数据,采用 NRTL 模型

表 4 萃取精馏分离 DMC/MeOH 体系常用萃取剂、分离效果及单吨产品能耗

Table 4 Commonly used extractants and separation efficiency in DMC/MeOH extraction distillation systems

进料组成/(质量分数)		萃取剂	DMC 纯度	净蒸汽单耗/(t/t DMC)	类型	文献
DMC	MeOH					
42.8	51.9 ^①	1-丁基-3-甲基咪唑氯盐	99.9% (质量分数)	3.93 (及 135.16 kW/t DMC)	DMC/MeOH/水体系	[72]
32.6	67.4	苯胺	99.5% (质量分数)	3.11	萃取精馏	[66]
30	70	邻二甲苯	99.9% (质量分数)	6.64	两塔萃取精馏	[60]
32.6	67.4	二甲基亚砷	99.8% (质量分数)	1.94	热集成萃取精馏(萃取 MeOH)	[69]
32.6	67.4	水杨酸甲酯	99.8% (摩尔分数)	3.06	两塔萃取精馏	[68]
32.6	67.4	水杨酸甲酯	99.8% (摩尔分数)	2.24	热集成萃取精馏	[68]
32.6	67.4	苯甲酸乙酯	99.8% (摩尔分数)	5.70	两塔萃取精馏	[68]
32.6	67.4	苯甲酸乙酯	99.8% (摩尔分数)	4.34	热集成萃取精馏	[68]
32.6	67.4	苯酚	99.8% (摩尔分数)	4.70	萃取精馏工艺	[6]
32.6	67.4	苯酚	99.8% (摩尔分数)	3.84	热耦合萃取精馏工艺	[6]

①进料含少量水。

拟合二元交互作用参数,验证了 ILs 可显著提升 DMC 与 MeOH 的相对挥发度,为流程模拟提供可靠热力学基础。Guo 等^[72]以水杨酸甲酯为基准,对比 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐([BMIM][Cl])的分离性能,通过 NRTL 模型验证 MeOH/DMC/水/ILs 四元体系 VLE 数据可靠性,优化后直接萃取精馏工艺可获纯度 99.9%(质量分数)的 DMC;经济分析显示,[BMIM][Cl]工艺 TAC 较水杨酸甲酯工艺降低超 3%,且 ILs 可通过溶剂回收塔高效再生,为绿色工艺替代提供可行方案。

现有以传统有机溶剂做萃取剂的 ED 技术分离 DMC/MeOH 近共沸物的工艺中,大多数萃取剂将 DMC 夹带到塔釜,将共沸物中占比约 70%(质量分数)的 MeOH 蒸馏到塔顶,该过程能耗较高,未来以 ILs 做萃取剂的研究中,能否在各类 ILs 中筛选出某种 IL 可以用少量的萃取剂把近共沸物中占比多的 MeOH 夹带到塔釜中,塔顶馏出占比较少的 DMC,即少量的物质被蒸到塔顶,实现该共沸体系的节能、高效分离是值得研究的问题。

2.3 非均相共沸精馏分离技术

工业上常采用非均相共沸精馏(HAD)技术来分离共沸物,以满足节能、温和的要求^[77]。该技术引入轻萃取剂,将原共沸体系中的某个组分夹带到共沸塔的塔顶馏出物中^[78],在合适的温度下冷凝后,进入分相器中将其分为两相,一相为大部分轻萃取剂回流进共沸塔中,另一相为轻萃取剂和被夹带组分,进入萃取剂回收塔将轻萃取剂与被夹带组分分离,塔顶的萃取剂循环回共沸塔。值得注意的是,该流程正是由于分相器的存在才得以

跨越精馏边界,实现共沸物的分离^[79],其中分相器的温度会显著影响两相组成,进而影响工艺能耗^[80]。

对于 DMC/MeOH 共沸体系的分离,选用不同的轻萃取剂,相图存在差异。本课题组^[77]近期以环己烷(CYCL)作轻萃取剂,如图 4 所示,通过对不同温度下三元相图分析,确定了分相器温度为 10℃,该温度条件下 DMC-MeOH-CYCL 体系存在两个均相二元共沸物(DMC/MeOH、DMC/CYCL)、一个非均相二元共沸物(MeOH/CYCL),精馏边界将相图分为三个区域,由于精馏边界将 DMC 和 MeOH 分隔在两个精馏区域,因此不能在单个塔中实现所需的分离。DMC/MeOH 共沸组成进料与轻萃取剂 CYCL 循环流股混合进入共沸精馏塔分离,塔釜为 DMC 产品,塔顶为位于两相区的 MeOH/CYCL 共沸物,冷却至 10℃进入分相器分离为有机相和醇相,有机相为 CYCL 回流到共沸精馏塔中,醇相进入回收塔继续分离,塔釜得到 MeOH,塔顶为 MeOH 和 CYCL 循环回 C1 塔的进料中,完成循环实现了 DMC/MeOH 共沸体系的分离。

在 HAD 工艺中,轻萃取剂的筛选是实现 DMC/MeOH 共沸体系节能、高纯的关键^[78],要求所选低沸点轻组分,需与 MeOH 形成 MeOH 占比高的新共沸物,可以在突破原共沸限制、显著提升组分相对挥发度的同时,减少萃取剂用量,且新共沸物与原体系需有适宜的沸点差以实现有效分离、降低能耗。此外,还应综合考虑经济性、安全性及回收的难易程度等因素^[79, 81-87]。表 5 列举了共沸精馏分离 DMC/MeOH 体系各种共沸剂及分离效果。

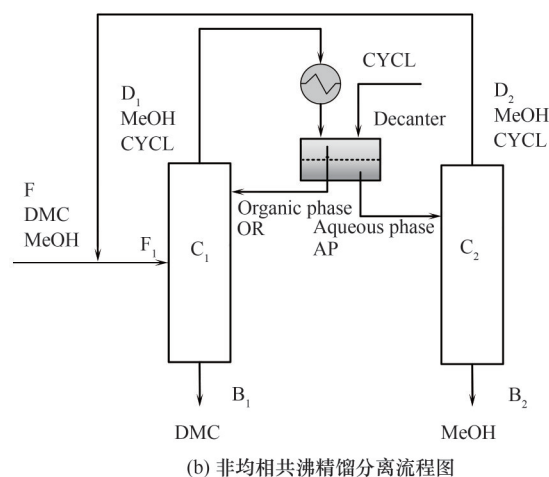
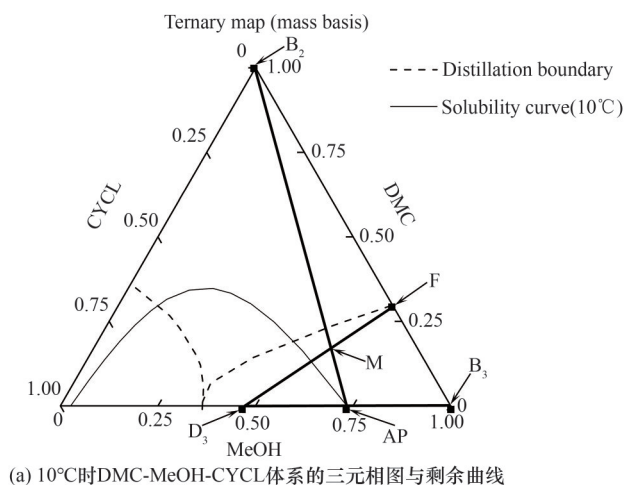


图 4 以 CYCL 做萃取剂的非均相共沸精馏分离 DMC/MeOH 体系原理

Fig.4 Principle of heterogeneous azeotropic distillation for the DMC/MeOH separation with CYCL as light entrainer

表5 共沸精馏分离DMC/MeOH共沸体系的各种萃取剂及分离效果

Table 5 Separation performance in DMC/MeOH azeotropic distillation with various entrainers

进料组成/(%(质量分数))		萃取剂	DMC纯度/ %(质量分数)	能耗	类型	文献
DMC	MeOH					
30	70	三氯乙烯	99.99	—	实验分析、工艺优化	[88]
30	70	正庚烷	99.5	—	模型分析、共沸精馏模拟	[89]
30	70	正庚烷	98.3	—	共沸精馏实验、优化	[90]
30	70	正己烷	98.7	—	共沸精馏实验、优化	[90]
30	70	环己烷	99.5	—	共沸精馏实验、优化	[90]
30	70	1,2-二氯乙烷	99.9	—	共沸精馏实验、优化	[90]
30	70	四氯化碳	98.8	—	共沸精馏实验、优化	[90]
30	70	苯	99.6	—	共沸精馏实验、优化	[90]
32.6	67.4	水	99.96	2.42 t/蒸汽	热集成双效共沸精馏工艺	[91]
30	70	环己烷	99.9	[0.82 t 低压蒸汽+约 73.5 t 热水(42~55℃)]/t DMC	热泵热集成非均相共沸精馏工艺	[77]

目前,国内外研究主要围绕萃取剂性能优化以提升工艺能效展开,形成了多套具有工业化潜力的技术方案。日本相关专利已有报道用苯作为夹带剂分离,分离后的DMC产品纯度在99.8%以上,为HAD分离该体系提供了早期实践参考。张立庆等^[88]以三氯乙烯为萃取剂,通过9次正交试验优化工艺参数,建立线性回归方程并分析关键影响因素,确定了最佳的工艺条件,经实验得到了纯度99.99%(质量分数)的DMC,展现出卤代烃类萃取剂在高纯分离中的优势。叶秋云^[92]采用正己烷作为萃取剂,实验测定了该物系在不同温度下的汽液平衡数据,发现UNIQUAC模型拟合效果最好,这为该三元体系分离提供了有效可靠的热力学模型。刘立新等^[89]通过剩余曲线分析对比正戊烷、正己烷、异辛烷及正庚烷的分离效果,发现正庚烷与MeOH形成的新共沸物沸点差更大,且不会与DMC形成共沸物,选定正庚烷为最优萃取剂,流程模拟优化,得到的DMC纯度达99.5%(质量分数)。王伟林等^[90]系统研究了共沸剂种类对DMC/MeOH分离效率的影响,考察了正庚烷、正己烷、环己烷等6种共沸剂和回流比对分离的影响,实验得到了99.9%(质量分数)的DMC,该研究为后续基于上述萃取剂的共沸精馏分离DMC/MeOH提供了重要数据支撑。

基于以上热力学模型及萃取剂的筛选,有学者对HAD的节能工艺展开研究。Lyu等^[91]开发出以水为萃取剂的HAD工艺,利用DMC和水形成最低共沸物的热力学特性及液液相分离行为,从模拟上实现DMC/MeOH的高效分离。研究表明,优化后的HAD工艺与ED(苯酚为重萃取剂)相比,操作成本(OC)降低21.1%;通过多效热集成技术进一步提出

的热集成双效HAD工艺,分离1 t 99.95%(质量分数)的DMC消耗2.42 t 蒸汽(表5),与热集成ED工艺相比,OC降低31.7%,同时再沸器所需温度低,有望利于工业废热。这些成果具有显著的经济与环境效益,更契合低碳发展需求。然而,该工艺以水作为中间萃取剂,共沸精馏塔塔顶馏出物为DMC/水混合物,塔底产生的MeOH/水混合物,仍需要额外增加精馏塔。为此,本课题组提出新的构想:拟筛选一种轻萃取剂,用于完全夹带体系中的某一组分(MeOH),促使目标产品DMC在塔底富集,简化后续分离流程。本课题组^[77]提出了以环己烷为轻质萃取剂的HAD工艺,实现了DMC/MeOH共沸物的高纯度分离。其创新点有三:(1)降低分相器温度可增大两相区,使有机相与醇相分离更“干净”,从而降低回流量、塔内汽化负荷与再沸器能耗;(2)引入预浓缩塔先脱除大部分MeOH,降低后续两塔共沸精馏系统的处理量、上升蒸汽量,减少设备投资和总体能耗;(3)引入热泵-热集成技术,使两塔各自的塔顶蒸汽提升品位后提供相应再沸器热量,进一步节能降耗。综合以上创新元素,提出的热泵热集成HAD工艺分离出1 t 99.9%(质量分数)的DMC仅消耗0.82 t 低压蒸汽,预浓缩塔釜再沸器热负荷为3.86 GJ/h,但由于操作温度较低,仅32℃,因此可以以热水为热源,实现低成本运行。相较于传统ED工艺,OC与TAC分别显著降低62.22%和20.09%,CO₂排放量降低39.19%,且工艺操作条件更为温和,仅需要低压蒸汽。

2.4 膜分离技术

膜分离技术依托材料的选择性渗透特性,凭借低能耗、流程简洁、无须引入第三组分等优势,成为

DMC/MeOH 共沸体系分离的环保型技术^[93-94]。膜分离技术的本质是溶液-扩散模型,即分离过程分为三步:进料中 DMC 或 MeOH 分子在膜表面选择性吸附,吸附能力取决于膜材料与分子间的化学亲和力(如氢键、范德华力、静电作用等);吸附的分子在膜内扩散,扩散速率由分子尺寸与膜孔道匹配度及膜内传质阻力决定;分子在膜的渗透侧脱附,完成分离^[13, 95]。基于此原理,膜分离通过选择性吸附-扩散和分子筛分效应两种关键机制实现 DMC/MeOH 分离,选择性吸附-扩散是利用膜材料对 DMC 或 MeOH 的优先吸附能力,结合分子在膜内的扩散差异实现分离;分子筛分效应是通过调控膜孔道尺寸,使小分子更易扩散,大分子被截留,从而实现分离^[96]。表 6 汇总了不同类型的 DMC/MeOH 体系分离膜参数及性能。

目前,膜分离技术用于 DMC/MeOH 分离,仍然处于实验室小试阶段,集中在膜材料制备、表征与评价,膜材料与精馏工艺耦合放大研究等方面。

Li 等^[94]制备含[C₈MIM][NTf₂]和[C₈C₁Pyrr][NTf₂]的以“吸附-扩散”机制为主的离子液体支撑膜(SILM),研究表明,基于[C₈MIM][NTf₂]的 SILM 性能较好,且膜性能与 MeOH 浓度高度相关。在 91.83%(质量分数) DMC 进料下,DMC/MeOH 选择性达 67,分离因子为 21,120 h 运行跨膜通量维持在 739.8 g/(m²·h)。然而,在 41.27%(质量分数) DMC 进料下,选择性降至 2。这一性能显然不适配工业生产中 DMC/MeOH 共沸体系的浓度(0.3/0.7,质量比)。为此,Wang 等^[96]开发了烷基链修饰 MFI 沸石/PDMS 混合基质膜,通过 C₁-甲基三乙氧基硅烷(MTES)调控 MFI 沸石孔道亲疏性,即:MTES 的短烷基链增强沸石对 DMC 的吸附能力,MFI 的 0.55 nm 孔道抑制 MeOH 扩散。在 50%(质量分数) MFI 负载量下,对 30%(质量分数) DMC

共沸进料处理,通量高达 11.5 kg/(m²·h),分离因子为 3.6,较纯 PDMS 膜通量提升 1.5 倍,实现了筛分效应与吸附-扩散协同作用。

针对进料为 10%(质量分数) MeOH 的 DMC/MeOH 体系,Chen 等^[97]通过乙酸调制 MOF-801 膜晶格缺陷,弱化调节剂与配体的竞争配位,构建孔径介于 MeOH 3.8 Å(1 Å=0.1 nm)与 DMC 5.7 Å 之间的 4.8 Å 的 intrinsic 晶格,实现 MeOH 的优先筛分;同时 MOF 的 Zr₆O₈ 簇与 MeOH 形成氢键,增强吸附能力。在 40℃ 条件下,DMC/MeOH 进料组成为 9/1 时,膜通量为 3700 g/(m²·h),分离因子为 630,渗透侧 MeOH 纯度大于 99.5%(质量分数),且 100 h 连续运行性能衰减小于 5%,适配电子级 DMC 提纯需求。Liu 等^[98]通过 Zn²⁺ 交联 GO 层间通道,Zn²⁺ 与 GO 的羧基、羟基形成静电作用,同时 Zn²⁺ 与 MeOH 的极性作用增强吸附,实现 MeOH 的筛分,使 GO-Zn²⁺ 膜在 90%(质量分数) DMC 进料中,通量为 707.3 g/(m²·h),分离因子为 61.9,连续运行 120 h 以上仍能保持良好的分离性能,解决了传统 GO 膜在极性溶剂中稳定性差的问题。

Won 等^[102]系统研究了稀硫酸交联壳聚糖膜的渗透蒸发分离该共沸体系的性能。在 30%~77%(质量分数) DMC 的进料及 25~55℃ 的温度条件下,对二元(水/DMC、MeOH/DMC 和 MeOH/水)和三元(DMC/MeOH/水)混合物的渗透蒸发性能进行了评估,结果表明,该膜可以有效地破坏该体系共沸物,这对 DMC 生产具有重要的工业意义。

Holtbruegge 等^[99]基于溶液-扩散模型开发 PERVAP™1255(PVA/PAN 复合膜)蒸汽渗透工艺,提出了膜辅助精馏过程的放大准则,分析了进料中 MeOH 含量的影响。通过 PVA 活性层的亲水基团优先吸附 MeOH,PAN 支撑层以降低传质阻力;同时建

表 6 DMC/MeOH 体系分离膜参数

Table 6 Separation membrane parameters in DMC/MeOH system

膜材料	进料 DMC 含量/(质量分数)	膜通量/(g/(m ² ·h))	优先渗透	分离因子	选择性	文献
[C ₈ MIM][NTf ₂] SILM	91.83	739.8	DMC	21.2	67	[94]
[C ₈ C ₁ Pyrr][NTf ₂] SILM	74	241	DMC	21	48.41	[94]
PDMS	30	7600	DMC	3.2	—	[96]
MTES-MFI/PDMS	30	11500	DMC	3.6	—	[96]
MOF-801-15%AA	90	3736	MeOH	629	157	[97]
GO-Zn ²⁺	90	707	MeOH	61.9	—	[98]
PERVAP™1255	27.5	705	MeOH	14.41	—	[99]
SAPO-34 分子筛	10	14000~17000	MeOH	600~2000	—	[100]
PEEK-WC	3.8~96.2	78~227	MeOH	0.25~13.4	0.2~3.5	[101]

立膜面积放大50倍的工业模型,修正温度梯度对扩散速率的影响,使中试与小试分离性能偏差小于20%,为工业级DMC/MeOH分离装置提供参数支撑,对实验室规模向工业化生产转化具有重要意义。

综上所述,国内外学者对膜分离技术用于DMC/MeOH作了较丰富研究,但很多研究主要停留在膜材料制备与性能方面,未从系统工程角度将膜分离与精馏单元之间的关系理顺(精馏为主耦合膜、膜为主耦合精馏),也就导致待处理原料浓度存在争议:大部分研究以较高浓度DMC原料为膜分离研究对象,希冀精馏耦合膜技术系统集成;仅有少量研究以共沸物进料(较低浓度DMC)原料为膜分离对象,期望以膜预处理为辅助,精馏为主,进行系统集成。

3 基于不同进料组成的节能分离技术适配定性分析

不同的DMC合成工艺产生的DMC/MeOH混合物组成存在显著差异,酯交换法(环氧丙烷/乙二醇路线)反应精馏塔顶常形成DMC和MeOH的质量比约为3/7的共沸物^[60],MeOH氧化羰基化液相法产物中DMC浓度多为20%~30%(质量分数),且含少量水^[103-104],尿素醇解法粗产物中DMC含量较低,为10%~25%(质量分数)^[105]。综合来讲,上述反应工段的DMC含量通常 $\leq 30\%$ (质量分数),即上限为30%(质量分数)DMC,进料组成的差异直接导致共沸体系的分离难度、能耗需求及技术适配性产生显著分化,因此需结合具体进料状态针对性匹配分离技术。

PSD技术的本质是利用共沸组成随压力的敏感性,通过高低压塔串联突破平衡,因此,进料中DMC与MeOH的比例直接影响PSD初级工艺的分离能耗和产品纯度,在任意进料组成下(DMC含量 $\leq 30\%$),由于该体系存在夹点区域^[59],传统的PSD技术存在能耗高、难高纯分离的难题。为进一步降低能耗,业界常使用高压塔塔顶蒸汽去驱动低压塔塔釜再沸器,实现一定程度的节能,然而,高压精馏下夹点区域问题更加严重,高压塔再沸器负荷仍旧较高。为此,学界提出的多塔热泵-热集成技术,虽能降低蒸汽用量,但压缩机电耗及投资成本增幅较大,同时这样的多塔系统集成技术增加了过多的循环流

股、热集成换热器设置,不仅增加设备投资,开车、操作及抗干扰稳定性问题也不容忽视。因此,PSD虽为DMC/MeOH共沸体系分离的工业应用技术,其节能降耗已遇瓶颈,开发其他新型节能分离技术很有必要且极其重要。

ED技术通过萃取剂选择性增强MeOH与DMC的相对挥发度,可直接在萃取精馏塔塔釜富集DMC,形成DMC与萃取剂的混合物。从原理上讲,在较低浓度的DMC进料($<30\%$)时,ED技术适配性、能耗与流程显著优于PSD,操作弹性高,进料组成波动时仅需微调萃取剂的用量;当进料中DMC浓度较高时,ED所需萃取剂的量较大,所需能耗、塔径越大,也会增加操作费用和设备投资。同时,考虑到不同反应路线得到的DMC含量通常 $\leq 30\%$,未来开发新型的挥发度逆转型萃取剂(常规溶剂或离子液体),选择性地将MeOH萃取进入萃取精馏塔塔釜,有可能会得到意想不到的节能效果,文献^[69]已支撑了这一观点。综合来讲,ED技术适用于进料中DMC含量较少的情况。

HAD技术通过轻萃取剂挟带MeOH从共沸塔塔顶蒸出最低沸点共沸物,后者经冷凝后经分相器分相为萃取剂相和醇相,萃取剂回流至共沸塔,醇相进入醇精制塔,跨越精馏边界。因此,在较低浓度的DMC进料($<30\%$)时,HAD技术需要夹带大量MeOH,DMC浓度越低,所需的萃取剂用量大幅增大,能耗显著攀升,因此,通过预浓缩工艺先脱除进料中一大部分MeOH,能够降低后续共沸精馏工艺处理量和汽相负荷,对于节能和减少投资尤其重要;为进一步节能降耗,考虑到HAD技术较小的塔顶、塔釜温差,特别适合用热泵技术进一步节能降耗,通过少量的压缩机电耗驱动塔顶蒸汽去加热对应塔釜再沸器。综合来讲,HAD技术通过增设预浓缩塔、引入热泵技术后,展现出节能、温和和高纯的特色。

膜分离技术中膜的性能随着进料组成的差异呈现出显著差异。Li等^[101]制备了PEEK-WC膜,并对不同浓度MeOH对膜的溶胀度的影响进行了研究。结果表明,DMC和MeOH均能使膜发生溶胀,但DMC的溶胀现象比MeOH更为明显,且溶胀度随DMC浓度的增加而增大。膜通量随MeOH浓度的升高而减小,这主要是由于膜的亲水性促进了二元混合物中极性较强的MeOH的扩散。在低浓度MeOH[3.8%(质量分数)]下,膜通量为 $0.14 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,

在30℃时最大分离因子为13.4, 通量随温度升高而增大, 但分离因子减小。高浓度MeOH存在拖曳效应, 导致DMC具有较高的渗透率, 从而降低膜的分离效率。Wang等^[100]开发了基于吸附-扩散原理的SAPO-34分子筛膜, 系统地研究了不同组成的DMC/MeOH混合物在高性能SAPO-34分子筛膜上的气相分离。在403 K、0.6 MPa下, 利用MeOH的强极性优先吸附于膜表面, 结合0.55 nm孔道的筛分效应, 克服了共沸点的限制, MeOH通量达15 kg/(m²·h), 分离因子为1000。随着进料MeOH浓度降低, SAPO-34膜的MeOH通量与分离因子均显著下降: 分离因子从90% (质量分数) MeOH进料时的1030降至10% (质量分数) 进料时的300, 渗透液MeOH浓度(质量分数)从99.98%降至97%。因此, 可高效分离不同浓度DMC/MeOH共沸物且长期稳定运行的膜鲜有报道, 仍需开展大量研究以开发此类优质分离膜。

4 结论与展望

DMC是应用广泛的重要绿色化工中间体, 近年来产能不断扩大, 市场价格持续走低, 因此, 研发节能高效的DMC/MeOH分离技术对于生产企业降本增效具有重要意义。本文在概述DMC主流合成方法的基础上, 聚焦DMC/MeOH分离技术的研究进展, 定性分析了基于不同进料组成的分离技术适配性, 具体对于不同浓度的DMC选出最合适的分离技术, 还需要在以上工作的基础上进行严格的模拟、优化与对比。

展望未来, 开发传统精馏耦合低成本绿色材料(膜、离子液体等)的集成工艺, 将成为推动DMC节能、低碳和高值化发展的重点研发方向。DMC/MeOH共沸体系的节能分离技术研究可以围绕“精馏-膜耦合技术”和“基于离子液体的萃取精馏技术”两个方向展开。

(1) 精馏-膜耦合技术: 针对实际生产中具体来料组成, 开发膜预浓缩-精馏分离工艺, 通过膜进行预分离得到的浓缩物浓度落入精馏过程节能分离的区间, 从而将膜分离高效初分优势与精馏节能降耗结合起来, 降低精馏塔处理量和能耗, 降低设备投资和操作费用。

(2) 基于离子液体的萃取精馏技术: 考虑常用离子液体与MeOH的强相互作用, 开发以离子液体

为高效萃取剂的萃取精馏技术, 通过添加少量离子液体将MeOH萃取入塔釜, 再通过闪蒸或较少理论级精馏塔得到MeOH和待循环的离子液体, 在降低萃取精馏塔的上升蒸汽量负荷的同时, 简化工艺, 降低设备投资。

参考文献

- [1] Pyo S H, Park J H, Chang T S, et al. Dimethyl carbonate as a green chemical[J]. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2017, **5**: 61-66.
- [2] Cao W R, Cai Z J, Yao X, et al. Digital transformation to help carbon neutrality and green sustainable development based on the metaverse[J]. *Sustainability*, 2023, **15**(9): 7132.
- [3] 方云进, 肖文德. 绿色工艺的原料: 碳酸二甲酯[J]. *化学通报*, 2000, **63**(9): 19-25, 7.
Fang Y J, Xiao W D. Material of green technology: dimethyl carbonate[J]. *Chemistry*, 2000, **63**(9): 19-25, 7.
- [4] Tundo P, Musolino M, Aricò F. The reactions of dimethyl carbonate and its derivatives[J]. *Green Chemistry*, 2018, **20**(1): 28-85.
- [5] Ono Y. Catalysis in the production and reactions of dimethyl carbonate, an environmentally benign building block[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1997, **155**(2): 133-166.
- [6] 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.
- [7] Aresta M, Galatola M. Life cycle analysis applied to the assessment of the environmental impact of alternative synthetic processes. The dimethylcarbonate case: part 1[J]. *Journal of Cleaner Production*, 1999, **7**(3): 181-193.
- [8] 王锦玉, 张宗飞, 刘佳, 等. 碳酸二甲酯的生产技术及市场分析[J]. *化肥设计*, 2021, **59**(5): 1-5, 45.
Wang J Y, Zhang Z F, Liu J, et al. Production technologies and market analysis of dimethyl carbonate[J]. *Chemical Fertilizer Design*, 2021, **59**(5): 1-5, 45.
- [9] 张建海. 碳酸二甲酯生产工艺及节能过程研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2020.
Zhang J H. Study on production process and energy saving process of dimethyl carbonate[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2020.
- [10] 窦雅利. 电池级碳酸二甲酯提纯节能新工艺研究[D]. 福州: 福州大学, 2018.
Dou Y L. Research on new technology of battery-grade dimethyl carbonate purification[D]. Fuzhou: Fuzhou University, 2018.
- [11] 刘亚利, 吴娇杨, 李泓. 锂离子电池基础科学问题(IX): 非水液体电解质材料[J]. *储能科学与技术*, 2014, **3**(3): 262-282.
Liu Y L, Wu J Y, Li H. Fundamental scientific aspects of lithium ion batteries (IX): Nonaqueous electrolyte materials[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2014, **3**(3): 262-282.
- [12] 王永苗. 甲醇和固体光气合成碳酸二甲酯反应的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2007.
Wang Y M. Study of dimethyl carbonate synthesis by methanol and triphosgene[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology,

- 2007.
- [13] Yan M, Shen Y Y, Wang S, et al. Green separation of azeotropes in dimethyl carbonate synthesis by transesterification[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2024, **202**: 114687.
- [14] Wang J Q, Sun J, Cheng W G, et al. Synthesis of dimethyl carbonate catalyzed by carboxylic functionalized imidazolium salt *via* transesterification reaction[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2012, **2**(3): 600–605.
- [15] Pandey S, Srivastava V C, Kumar V. Comparative thermodynamic analysis of CO₂ based dimethyl carbonate synthesis routes[J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2021, **99**(2): 467–478.
- [16] Zhao T S, Han Y Z, Sun Y H. Novel reaction route for dimethyl carbonate synthesis from CO₂ and methanol[J]. *Fuel Processing Technology*, 2000, **62**(2/3): 187–194.
- [17] Petrescu L, Iurian C A. Green dimethyl carbonate production feasibility based on technical and environmental considerations[J]. *Fuel*, 2025, **399**: 135663.
- [18] 吴子锋, 王红娟, 王浩帆, 等. 电合成碳酸二甲酯的研究进展[J]. *化工进展*, 2025, **44**(9): 5033–5042.
- Wu Z F, Wang H J, Wang H F, et al. Progress on electrosynthesis of dimethyl carbonate[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2025, **44**(9): 5033–5042.
- [19] 郑惠, 米多. 国内碳酸二甲酯生产及市场分析预测[J]. *化学工业*, 2023, **41**(3): 60–65.
- Zheng H, Mi D. Domestic production, market analysis and prediction of dimethyl carbonate[J]. *Chemical Industry*, 2023, **41**(3): 60–65.
- [20] Deng W J, Shi L, Yao J, et al. A review on transesterification of propylene carbonate and methanol for dimethyl carbonate synthesis[J]. *Carbon Resources Conversion*, 2019, **2**(3): 198–212.
- [21] Fang Y J, Xiao W D. Experimental and modeling studies on a homogeneous reactive distillation system for dimethyl carbonate synthesis by transesterification[J]. *Separation and Purification Technology*, 2004, **34**(1/2/3): 255–263.
- [22] Kumar P, Srivastava V C, Mishra I M. Dimethyl carbonate synthesis by transesterification of propylene carbonate with methanol: comparative assessment of Ce–M (M=Co, Fe, Cu and Zn) catalysts[J]. *Renewable Energy*, 2016, **88**: 457–464.
- [23] Xia M, Zhao W, Qi X X, et al. Kinetic insights into energy-saving and low-carbon reactive distillation processes for the transesterification to dimethyl carbonate[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, **356**: 129745.
- [24] Fukuoka S, Fukawa I, Adachi T, et al. Industrialization and expansion of green sustainable chemical process: a review of non-phosgene polycarbonate from CO₂[J]. *Organic Process Research & Development*, 2019, **23**(2): 145–169.
- [25] Yamamoto Y. Vapor phase carbonylation reactions using methyl nitrite over Pd catalysts[J]. *Catalysis Surveys from Asia*, 2010, **14**(3): 103–110.
- [26] Raab V, Merz M, Sundermeyer J. Ligand effects in the copper catalyzed aerobic oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate (DMC)[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2001, **175**(1/2): 51–63.
- [27] Itoh H, Watanabe Y, Mori K, et al. Synthesis of dimethyl carbonate by vapor phase oxidative carbonylation of methanol[J]. *Green Chemistry*, 2003, **5**(5): 558–562.
- [28] Shi K, Huang S Y, Zhang Z Y, et al. Novel fabrication of copper oxides on AC and its enhanced catalytic performance on oxidative carbonylation of methanol[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2017, **28**(1): 70–74.
- [29] Guo R, Wu S Q, Chen J S, et al. Construction of mesopores and skeleton Si–Al rearrangement to design Pd–based catalysts for dimethyl carbonate synthesis[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2025, **13**(12): 4823–4832.
- [30] Adeliati S, Wu S Q, Wu X H, et al. Effect of gel alkalinity on the catalytic properties of PdCu/NaY zeolites for methyl nitrite carbonylation to dimethyl carbonate[J]. *Helvetica Chimica Acta*, 2025, **108**(6): e202500015.
- [31] Raza A, Ikram M, Guo S, et al. Green synthesis of dimethyl carbonate from CO₂ and methanol: new strategies and industrial perspective[J]. *Advanced Sustainable Systems*, 2022, **6**(8): 2200087.
- [32] Wang H, Lu B, Wang X G, et al. Highly selective synthesis of dimethyl carbonate from urea and methanol catalyzed by ionic liquids[J]. *Fuel Processing Technology*, 2009, **90**(10): 1198–1201.
- [33] 张树峰. 尿素醇解法合成碳酸二甲酯工艺研究[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2015.
- Zhang S F. Study on synthesis of dimethyl carbonate from urea and methanol[D]. Shijiazhuang: Hebei University of Science and Technology, 2015.
- [34] Shukla K, Srivastava V C. Synthesis of organic carbonates from alcoholysis of urea: a review[J]. *Catalysis Reviews*, 2017, **59**(1): 1–43.
- [35] 贾芬芬, 吕云辰, 朱止阳, 等. 碳酸二甲酯技术进展及市场分析[J]. *山东化工*, 2025, **54**(2): 107–109, 112.
- Shua F F, Lyu Y C, Zhu Z Y, et al. Technological progress and market analysis of dimethyl carbonate[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2025, **54**(2): 107–109, 112.
- [36] Saada R, Kellici S, Heil T, et al. Greener synthesis of dimethyl carbonate using a novel ceria–zirconia oxide/graphene nanocomposite catalyst[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, **168/169**: 353–362.
- [37] Bai Z L, Huang T T, Qi L X, et al. (311) high-index facet of CeO₂ effectively promotes the synthesis of dimethyl carbonate from CO₂ and methanol[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2025, **17**(25): 36784–36795.
- [38] Guan X S, Wang X K, Zhang X C, et al. Boosting CO₂ fixation into dimethyl carbonate *via* multiple active sites constituted by VO–Ce–O vacancy clusters on single-unit-cell CeO₂ nano-sheets[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, **64**(33): e202423958.
- [39] Kang L, Zhang J Y, Wang S P. Surface-dependent role of oxygen vacancies in dimethyl carbonate synthesis from CO₂ and methanol over CeO₂ catalysts[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2025, **17**(10): 16132–16144.
- [40] Dong L, Yuan Y Y, Zhu S J, et al. Promoting effect of Fe modification on the direct synthesis of dimethyl carbonate from CO₂ and methanol over Fe–Ce binary oxide[J]. *New Journal of Chemistry*, 2025, **49**(25): 10616–10631.
- [41] Daniel C, Schuurman Y, Farrusseng D. Surface effect of nano-sized cerium–zirconium oxides for the catalytic conversion of methanol and CO₂ into dimethyl carbonate[J]. *Journal of Catalysis*, 2021, **394**: 486–494.
- [42] Wang D, Shi F, Wang L T. A review of catalysts for synthesis of

- dimethyl carbonate[J]. Catalysts, 2024, **14**(4): 259.
- [43] Zhou S J, Xu E Z, Liu K L, et al. Regulation of surface oxygen vacancies on Ce-based catalysts for dimethyl carbonate direct synthesis from CO₂ and CH₃OH[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2024, **63**(44): 18783–18790.
- [44] Santos B A V, Pereira C S M, Silva V M T M, et al. Kinetic study for the direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and CO₂ over CeO₂ at high pressure conditions[J]. Applied Catalysis A: General, 2013, **455**: 219–226.
- [45] Santos B A V, Silva V M T M, Loureiro J M, et al. Review for the direct synthesis of dimethyl carbonate[J]. ChemBioEng Reviews, 2014, **1**(5): 214–229.
- [46] Mi Y Y, Xue Y Y, Yan Y Q, et al. Promoting intermediate stabilization and coupling for dimethyl carbonate electrosynthesis[J]. Small, 2025, **21**(19): e2501780.
- [47] Yu Y T, Liu X H, Zhang W, et al. Electrosynthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon monoxide under mild conditions[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, **52**(21): 6901–6907.
- [48] Wade J, Merriman R W. CIV.: influence of water on the boiling point of ethyl alcohol at pressures above and below the atmospheric pressure[J]. Journal of the Chemical Society, Transactions, 1911, **99**: 997–1011.
- [49] Luyben W L. Design and control of a pressure-swing distillation process with vapor recompression[J]. Chemical Engineering and Processing – Process Intensification, 2018, **123**: 174–184.
- [50] 何康. 碳酸二甲酯-甲醇共沸体系分离的模拟与控制研究[D]. 东营: 中国石油大学(华东), 2015.
- He K. Design and control of dimethyl carbonate-methanol separation[D]. Dongying: China University of Petroleum (East China), 2015.
- [51] 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.
- [52] 李春山, 张香平, 张锁江, 等. 加压-常压精馏分离甲醇-碳酸二甲酯的相平衡和流程模拟[J]. 过程工程学报, 2003, **3**(5): 453–458.
- Li C S, Zhang X P, Zhang S J, et al. Vapor-liquid equilibria and process simulation for separation of dimethyl carbonate and methanol azeotropic system[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2003, **3**(5): 453–458.
- [53] 毕利君, 钱宏义, 欧进永, 等. 常压-加压-常压三塔流程分离甲醇和碳酸二甲酯[J]. 山东化工, 2019, **48**(8): 155–156, 160.
- Bi L J, Qian H Y, Ou J Y, et al. Separation of methanol and dimethyl carbonate with atmospheric-pressurized-atmospheric three-column process[J]. Shandong Chemical Industry, 2019, **48**(8): 155–156, 160.
- [54] 卫红梅, 马秀峰, 王栋. 热集成变压分离碳酸二甲酯-甲醇过程模拟[J]. 化学工程, 2023, **51**(2): 78–82.
- Wei H M, Ma X F, Wang D. Process simulation of dimethyl carbonate-methanol separation *via* heat-integrated pressure swing distillation[J]. Chemical Engineering, 2023, **51**(2): 78–82.
- [55] 高海见, 严诚磊, 阎笠. 碳酸二甲酯-甲醇变压精馏工艺及热耦合研究[J]. 现代化工, 2022, **42**(S2): 365–369.
- Gao H J, Yan C L, Yan L. Study on dimethyl carbonate-methanol pressure-swing distillation process and thermal coupling[J]. Modern Chemical Industry, 2022, **42**(S2): 365–369.
- [56] 林子昕, 田伟, 安维中. 热泵辅助变压精馏分离碳酸二甲酯/甲醇工艺及系统模拟优化[J]. 化工进展, 2022, **41**(11): 5722–5730.
- Lin Z X, Tian W, An W Z. Separation of dimethyl carbonate/methanol *via* heat pump assisted pressure swing distillation process and system simulation optimization[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2022, **41**(11): 5722–5730.
- [57] An R, Chen S X, Li H, et al. Energy-saving reactive pressure-swing distillation process for separation of methanol – dimethyl carbonate azeotrope *via* reacting with propylene oxide[J]. Separation and Purification Technology, 2022, **292**: 120889.
- [58] Wei H M, Wang F, Zhang J L, et al. Design and control of dimethyl carbonate-methanol separation *via* pressure-swing distillation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, **52**(33): 11463–11478.
- [59] Xia M, Shi H, Niu C C, et al. The importance of pressure-sensitive pinch/azeotrope feature on economic distillation design[J]. Separation and Purification Technology, 2020, **250**: 116753.
- [60] You C X, Zhou C, Shi H, et al. Energy-saving extractive distillation system using *o*-xylene as an entrainer for the high-purity separation of dimethyl carbonate/methanol azeotrope[J]. Separation and Purification Technology, 2024, **350**: 127893.
- [61] Matsuda H, Takahara H, Fujino S, et al. Selection of entrainers for the separation of the binary azeotropic system methanol+dimethyl carbonate by extractive distillation[J]. Fluid Phase Equilibria, 2011, **310**(1/2): 166–181.
- [62] Foucher E R, Doherty M F, Malone M F. Automatic screening of entrainers for homogeneous azeotropic distillation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1991, **30**(4): 760–772.
- [63] Laroche L, Andersen H W, Morari M, et al. Homogeneous azeotropic distillation: comparing entrainers[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1991, **69**(6): 1302–1319.
- [64] Rodríguez-Donis I, Gerbaud V, Joulia X. Entrainer selection rules for the separation of azeotropic and close-boiling-temperature mixtures by homogeneous batch distillation process[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2001, **40**(12): 2729–2741.
- [65] 李文秀, 连利燕, 张志刚, 等. 萃取精馏分离碳酸二甲酯和甲醇共沸物[J]. 化学工程, 2012, **40**(7): 14–17, 25.
- Li W X, Lian L Y, Zhang Z G, et al. Separation of dimethyl carbonate-methanol mixture by extractive distillation[J]. Chemical Engineering (China), 2012, **40**(7): 14–17, 25.
- [66] Hsu K Y, Hsiao Y C, Chien I L. Design and control of dimethyl carbonate-methanol separation *via* extractive distillation in the dimethyl carbonate reactive-distillation process[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, **49**(2): 735–749.
- [67] Matsuda H, Inaba K, Nishihara K, et al. Separation effects of renewable solvent ethyl lactate on the vapor-liquid equilibria of the methanol + dimethyl carbonate azeotropic system[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2017, **62**(9): 2944–2952.
- [68] Hu C C, Cheng S H. Development of alternative methanol/dimethyl carbonate separation systems by extractive distillation: a holistic approach[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2017, **127**: 189–214.
- [69] Li K K, Cheng H N, Li X H, et al. Molecular mechanism-based extractant screening and process design for the separation of methanol/dimethyl carbonate azeotrope[J]. Separation and Purification Technology, 2024, **333**: 125916.
- [70] Zheng M Q, Wang J W. Simulation and optimization of the

- separation of methanol–dimethyl carbonate azeotrope by extractive dividing wall column[J]. *Separations*, 2022, **9**(8): 189.
- [71] Ma X B, Liu X G, Li Z H, et al. Vapor–liquid equilibria for the ternary system methanol + dimethyl carbonate + dimethyl oxalate and constituent binary systems at different temperatures[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2004, **221**(1/2): 51–56.
- [72] Guo C, Wang F Q, Xing J F, et al. Thermodynamic and economic comparison of extractive distillation sequences for separating methanol/dimethyl carbonate/water azeotropic mixtures[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, **282**: 120150.
- [73] Shen Y Y, Su Z H, Zhao Q, et al. Molecular simulation and optimization of extractive distillation for separation of dimethyl carbonate and methanol[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2022, **158**: 181–188.
- [74] Guo C, Liu X Y, Wang F Q, et al. Economic analysis and life cycle environmental assessment of imidazolium–based ionic liquids for separation of the methanol/dimethyl carbonate azeotrope[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, **11**(28): 10482–10495.
- [75] Zhang Z G, Xu H H, Zhang Q Q, et al. Separation of methanol + dimethyl carbonate azeotropic mixture using ionic liquids as entrainers[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2017, **435**: 98–103.
- [76] Cai F F, Wu X Y, Chen C, et al. Isobaric vapor–liquid equilibrium for methanol+dimethyl carbonate+phosphoric–based ionic liquids[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2013, **352**: 47–53.
- [77] Liu Y, Zhang Y G, Shi H, et al. Energy–saving heterogeneous azeotropic distillation process for the high–purity separation of dimethyl carbonate/methanol azeotrope with cyclohexane as a light entrainer[J]. *Separation and Purification Technology*, 2026, **382**: 135789.
- [78] Li Y, Xia M, Li W S, et al. Process assessment of heterogeneous azeotropic dividing–wall column for ethanol dehydration with cyclohexane as an entrainer: design and control[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, **55**(32): 8784–8801.
- [79] Luyben W L. Control of a multiunit heterogeneous azeotropic distillation process[J]. *AIChE Journal*, 2006, **52**(2): 623–637.
- [80] Li X, Wang S, Wang Y L, et al. Optimization of decanter temperature in separating partially miscible homoazeotrope to reduce cost and energy consumption[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2019, **94**(6): 1998–2008.
- [81] Luyben W L. Control of the heterogeneous azeotropic *n*–butanol/water distillation system[J]. *Energy & Fuels*, 2008, **22**(6): 4249–4258.
- [82] Wu Y C, Chien I L. Design and control of heterogeneous azeotropic column system for the separation of pyridine and water[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, **48**(23): 10564–10576.
- [83] Zhao L, Lyu X Y, Wang W C, et al. Comparison of heterogeneous azeotropic distillation and extractive distillation methods for ternary azeotrope ethanol/toluene/water separation[J]. *Computers & Chemical Engineering*, 2017, **100**: 27–37.
- [84] Rovaglio M, Doherty M F. Dynamics of heterogeneous azeotropic distillation columns[J]. *AIChE Journal*, 1990, **36**(1): 39–52.
- [85] Chien I L, Wang C J, Wong D S H. Dynamics and control of a heterogeneous azeotropic distillation column: conventional control approach[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1999, **38**(2): 468–478.
- [86] Shi T, Yang A, Jin S M, et al. Comparative optimal design and control of two alternative approaches for separating heterogeneous mixtures isopropyl alcohol–isopropyl acetate–water with four azeotropes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, **225**: 1–17.
- [87] Luyben W L. Economic optimum design of the heterogeneous azeotropic dehydration of ethanol[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, **51**(50): 16427–16432.
- [88] 张立庆, 席丹, 徐晓锋. 三氯乙烯恒沸精馏分离甲醇与碳酸二甲酯共沸物[J]. *精细石油化工*, 2005, **22**(6): 41–43.
- Zhang L Q, Xi D, Xu X F. Separation of dimethyl carbonate from its azeotrope with methanol using trichloroethylene[J]. *Speciality Petrochemicals*, 2005, **22**(6): 41–43.
- [89] 刘立新, 李鲁闽, 刘桂丽, 等. 碳酸二甲酯–甲醇共沸体系分离的模拟与控制[J]. *化工进展*, 2017, **36**(3): 852–862.
- Liu L X, Li L M, Liu G L, et al. Comparison of alternative configurations for separation of dimethyl carbonate–methanol mixture: steady state simulation and dynamic control[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2017, **36**(3): 852–862.
- [90] 王伟林, 李忠, 郑华艳. 共沸剂对碳酸二甲酯–甲醇分离效率的影响[J]. *精细化工*, 2020, **37**(8): 1665–1671.
- Wang W L, Li Z, Zheng H Y. Effect of azeotrope on separation of dimethyl carbonate–methanol[J]. *Fine Chemicals*, 2020, **37**(8): 1665–1671.
- [91] Lyu H, Hu Y X, Zhou T. Dimethyl carbonate/methanol separation by azeotropic distillation with water: an alternative process driven by low–pressure steam[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, **355**: 129677.
- [92] 叶秋云. 甲醇–碳酸二甲酯–正己烷三元体系汽液平衡研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2010.
- Ye Q Y. Study for the vapor–liquid equilibrium of the ternary system methanol–dimethyl carbonate–hexane[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2010.
- [93] Yin H, Yip A C K. A review on the production and purification of biomass–derived hydrogen using emerging membrane technologies[J]. *Catalysts*, 2017, **7**(10): 297.
- [94] Li W Q, Molina–Fernández C, Estager J, et al. Supported ionic liquid membranes for the separation of methanol/dimethyl carbonate mixtures by pervaporation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, **598**: 117790.
- [95] 丁坤, 李艳辉, 肖俊江. 膜分离技术的发展及其在工业领域的应用[J]. *上海纺织科技*, 2025, **53**(7): 13–16.
- Ding K, Li Y H, Xiao J J. Development of membrane separation technology and its industry application[J]. *Shanghai Textile Science & Technology*, 2025, **53**(7): 13–16.
- [96] Wang S, Li J H, Yu J L, et al. PDMS membrane incorporated by zeolites with tunable pore chemistry for dimethyl carbonate/methanol azeotropic mixture separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2025, **717**: 123593.
- [97] Chen L, Mo B Y, Yin J, et al. Modulator regulated Zr–MOF membrane for organic azeotropic separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2025, **723**: 123933.
- [98] Liu S, Liu G Z, Zhao B J, et al. Methanol/dimethyl carbonate separation using graphene oxide membrane *via* cationic control of molecular transport channels[J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, **650**: 120457.
- [99] Holtbruegge J, Wierschem M, Steinruecken S, et al. Experimental investigation, modeling and scale–up of hydrophilic vapor

- permeation membranes: separation of azeotropic dimethyl carbonate/methanol mixtures[J]. Separation and Purification Technology, 2013, **118**: 862–878.
- [100] Wang M Q, Li M, Chang N, et al. Vapor separation of methanol–dimethyl carbonate mixture on SAPO–34 zeolite membrane[J]. Journal of Membrane Science, 2018, **565**: 311–321.
- [101] Li W Q, Galiano F, Estager J, et al. Sorption and pervaporation study of methanol/dimethyl carbonate mixture with poly (etheretherketone) (PEEK–WC) membrane[J]. Journal of Membrane Science, 2018, **567**: 303–310.
- [102] Won W, Feng X S, Lawless D. Separation of dimethyl carbonate/methanol/water mixtures by pervaporation using crosslinked chitosan membranes[J]. Separation and Purification Technology, 2003, **31**(2): 129–140.
- [103] 朱建良, 张珂, 李乐易, 等. 甲醇氧化羰基化合成碳酸二甲酯铜系催化剂研究进展[J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2021, **43**(4): 420–424, 479.
- Zhu J L, Zhang K, Li Y Y, et al. Research progress of copper–based catalysts for oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate[J]. Journal of Nanjing Tech University (Natural Science Edition), 2021, **43**(4): 420–424, 479.
- [104] 刘芑, 卢永祥, 刘波. 液相法甲醇氧化羰基化合成DMC的工艺条件研究[J]. 煤化工, 1998(1): 36–39.
- Liu P, Lu Y X, Liu B. Study on technological parameter of dmc synthesis through liquid phase methanol oxidative carbonylation [J]. Coal Chemical Industry, 1998(1): 36–39.
- [105] Marciniak A A, Alves O C, Appel L G, et al. Synthesis of dimethyl carbonate from CO₂ and methanol over CeO₂: role of copper as dopant and the use of methyl trichloroacetate as dehydrating agent [J]. Journal of Catalysis, 2019, **371**: 88–95.