

二氧化碳和甲醇直接合成碳酸二甲酯的研究进展*

孟跃中*, 陈惠玲, 肖敏, 王拴紧, 韩冬梅
(中山大学低碳化学与过程节能广东省重点实验室, 广东 广州 510275)

摘要: 碳酸二甲酯是一种重要的绿色化工原料, 其合成路线正朝着简单化、无毒化和无污染化的方向发展, 以二氧化碳和甲醇一步法直接合成碳酸二甲酯在合成化学、碳资源循环利用和环境保护方面都具有重要意义。该文综述了近年来二氧化碳和甲醇直接合成碳酸二甲酯的研究开发最新进展, 对不同催化体系的设计理论基础、催化反应机理、催化工艺技术以及催化性能等进行了评述。二氧化碳和甲醇直接合成碳酸二甲酯反应过程中受热力学和反应物有效活化程度的影响存在着催化剂活性或选择性不高, 产率低等技术瓶颈, 着眼于将来产业化的可能性, 重点讨论了目前不同催化体系的优缺点, 为今后寻找更加合适的催化活性组分及载体进行理论分析, 不断提高催化剂的活性和选择性。

关键词: 二氧化碳; 甲醇; 碳酸二甲酯; 研究进展

中图分类号: TQ225 **文献标志码:** A **文章编号:** 0529-6579(2010)05-0001-10

Progress in the Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate from Carbon Dioxide and Methanol

MENG Yuezhong, CHEN Huiling, XIAO Min, WANG Shuanjin, HAN Dongmei

(The Key Laboratory of Low-carbon Chemistry & Energy Conservation of Guangdong Province, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: As an important chemical raw material, the synthetic routes of dimethyl carbonate (DMC) have been developed toward the simple, non-toxic and non-pollution methods. It is proposed that one-step synthesis of DMC from carbon dioxide, especially from carbon dioxide and methanol, has the most significance in the fields of synthetic chemistry, utilization of carbon resources as well as environmental protection. Recent progress in the synthesis of DMC from carbon dioxide and methanol is reviewed with special focus on the design principle, reaction mechanism, technology and catalytic properties of different catalyst systems. Due to the unfavorable thermodynamics of the reaction and the ineffectively activation of reactants in the synthesis of DMC from carbon dioxide and methanol, the current catalysts generally result in low yield and selectivity of DMC, which in turn lead to the most big hurdle for the industrializing feasibility of this technology. In this connection, it is the most important to look for even highly active catalysts together with corresponding carriers for the direct synthesis of DMC from carbon dioxide and methanol.

Key words: carbon dioxide; methanol; dimethyl carbonate; catalysis

碳酸二甲酯(DMC)分子中含有甲基、甲氧基、羰基和羰基甲氧基等基团, 化学性质活泼, 氧

* 收稿日期: 2010-06-01

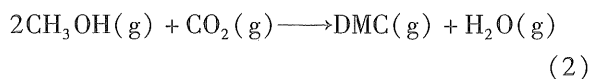
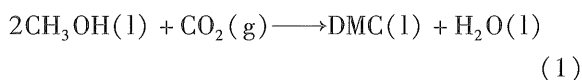
基金项目: 国家 863 目标导向课题资助项目(2008AA03Z3472294); 广东省国际合作重点资助项目(2006A50102004); 广东省高等学校珠江学者岗位计划资助项目(2010); 中央高校基本科研业务专项资金资助项目; 广东省自然科学基金资助项目(10151027501000096)

作者简介: 孟跃中(1963年生), 男, 教授, 博士生导师; E-mail: mengyzh@mail.sysu.edu.cn

含量高达 53.3%。DMC 可以作为一种清洁的有机化学试剂使用,一方面可替代光气、硫酸二甲酯、氯甲烷及氯甲酸甲酯等剧毒或致癌物进行羰基化、甲氧基化、甲酯化及酯交换等反应生成多种重要化工产品;另一方面,以 DMC 为原料可以开发、制备多种高附加值的精细专用化学品,在医药、农药、合成材料、燃料、润滑油添加剂、食品增香剂、电子化学品等领域都有广泛的应用^[1];更为重要的是,由于氧含量高、相容性好,可用作低毒溶剂和燃油添加剂^[2-3]。DMC 是近年来受到国内外广泛关注的环保型绿色化工产品,已被欧盟等国际组织列为无毒溶剂,被我国列入国家“九五”重点开发的 50 个精细化工品种之一。因此,DMC 具有重要的应用价值和广阔的市场前景。

二氧化碳(CO₂)是主要的工业排放物,是引起全球温室效应的主要物质,但又是一种潜在的碳资源。对环境和能源枯竭问题日益重视的今天,CO₂的有效固定和利用引起越来越多研究者的关注,其中之一就是以 CO₂ 为原料合成 DMC 的研究。目前,CO₂ 和甲醇直接合成 DMC 还未达到工业化应用的程度,其主要原因是:①CO₂ 的活化困难;②反应生成的水易使催化剂失活;③反应的热力学限制。

CO₂ 和甲醇直接合成 DMC 反应中依甲醇相态变化分以下两种:



据文献[4-5]热力学数据,反应式(1)合成反应热效应和吉布斯自由能为:

$$\Delta_r H^0 = -613.78 - 285.83 - 2(-239.10) + 393.51 = -27.90 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r G^0 = -457.78 - 237.14 + 394.38 - 2(-166.60) = 32.66 \text{ kJ/mol}$$

反应式(2)合成反应热效应和吉布斯自由能为:

$$\Delta_r H^0 = -569.69 - 241.83 - 2(-201.25) + 393.51 = -15.51 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r G^0 = -464.23 - 228.59 + 394.38 - 2(-161.92) = 25.40 \text{ kJ/mol}$$

由以上热力学函数变化值可知无论甲醇以液相或气相参与合成反应,该反应都是放热反应,且吉布斯自由能均为正值,因此,从热力学观点考虑高温下不利于 DMC 的合成,而提高压力则有利于反

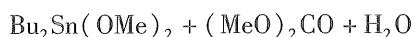
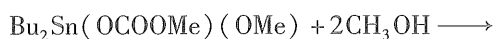
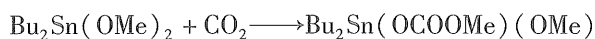
应的自发进行。

1 催化剂体系

1.1 均相催化体系

1.1.1 烷氧基金属有机化合物 烷氧基金属有机化合物主要集中在有机锡、钛烷氧基化合物及甲氧基金属化合物,其中以有机锡、钛烷氧基化合物 [Bu₂Sn(OEt)₂, Sn(OMe)₄, Sn(OBu)₄, Ti(OMe)₄, Ti(OBu)₄] 等的研究较早^[6],而甲氧基金属化合物一般为甲氧基铈^[7-8]、甲氧基钾^[9]、甲氧基镁和甲氧基钙等^[10]。

Kizlink 等^[11-12]探讨了一系列有机锡化合物 Bu₂SnX₁X₂ [X₁ = OMe, OEt, OBu, Cl, Br, OPh, OOCMe, OOC(CH₂)₁₀Me, SSNET₂; X₂ = O, (OH, Cl)] 对 CO₂ 和甲醇合成 DMC 反应的影响,得出 Bu₂Sn(OR)₂ (R = Me, Et, Bu) 为最有效的催化剂,反应在 130~190 °C 间进行,DMC 产率为有机锡化合物的 60%~220% (摩尔比),提出的反应机理如下:



机理认为 CO₂ 通过插入烷氧基金属有机化合物中的金属-氧键之间得以活化,这种活性中间体则进一步与甲醇作用,在生成 DMC 的同时,催化剂得到循环利用。此外,还探讨了金属烷氧基化合物和金属醋酸盐存在下,CO₂ 与甲醇直接合成 DMC 的反应,其中 Ti(IV) 和 Sn(IV) 烷氧基化合物催化反应效果较好,在吸水剂存在下 DMC 收率可达金属烷氧基化合物的 330% (摩尔比)。

Kazufumi 等^[13]以有机锡金属化合物 (Bu₂SnO)_n 为催化剂,研究了 2,2-二甲氧基丙烷对 CO₂ 与甲醇合成 DMC 的影响。研究认为在 CO₂ 压力下,2,2-二甲氧基丙烷的存在可加速 (Bu₂SnO)_n 与甲醇反应生成二甲氧基四丁基二锡氧二聚物,而二甲氧基四丁基二锡氧二聚物与二甲氧基二丁基二锡同样具有高催化活性。此外,研究还发现,当以有机锡和有机钛催化 CO₂ 与甲醇合成 DMC 时,在脱水剂 2,2-二甲氧基丙烷作用下,加入少量呈酸性的三氟甲基磺酸盐,以与脱水剂摩尔比计算可使得 DMC 产率由 17% 提高到 40%,而传统的酸如硫酸、盐酸、磷酸等都不能起到类似的作用^[14]。

1.1.2 乙酸盐、碳酸盐催化体系 赵天生等^[15]研

究了镍、铜、锰、锌、汞、钴等金属乙酸盐对 CO_2 和甲醇直接合成 DMC 反应的催化活性, 结果得出体系反应压力和甲醇含量对合成反应结果影响较大, 镍、锰、汞、钴乙酸盐具有较好的活性。在非超临界条件下, 乙酸镍催化时副产物乙酸甲酯最低, DMC 产率最高, 是催化剂的 0.66 倍 (摩尔比)。以乙酸镍为催化剂, 在超临界条件下, DMC 为唯一有机产物, 收率是非超临界条件下的 12 倍。通过对超临界条件下 DMC 合成机理的研究, 他们认为反应机理是体系中的镍离子活化甲醇生成甲氧基镍, CO_2 插入甲氧基和金属之间生成活性中间物种, 进一步在助催化剂、甲醇作用下生成 DMC。

Fujita 等^[16]研究了碘甲烷存在下不同碱催化剂催化甲醇和 CO_2 合成 DMC。通过对 K_2CO_3 、 KHCO_3 、 Na_2CO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 等催化性能和催化过程的比较, 得出 K_2CO_3 的催化效率最高, DMC 收率为催化剂的 3.97 倍 (摩尔比), 这可归因于金属离子半径不同导致的碱性差别, 碱性越大催化效率越高, 反应过程都伴有二甲醚和单质碘的生成。研究认为碘甲烷作为反应物之一, 生成二甲醚和生成 DMC 是两个平行反应, 催化机理如图 1 所示。

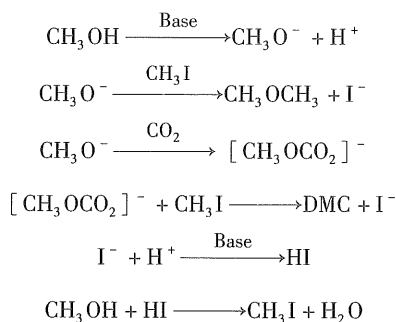


图 1 不同碱催化剂的催化机理

Fig. 1 Proposed reaction mechanism under various base catalysts

均相催化体系多以甲醇为溶剂条件下存在的烷氧基金属类的碱性催化体系, 催化剂制备较简单, 目前对这类碱性催化剂的催化机理已有较清楚的认识。但由于这类催化剂易水解, 其寿命与活性明显受产物水的影响, 导致催化效率较低, 此外催化剂的分离、再生问题也是这类催化剂致命的弱点, 而且使用甲基化试剂势必会造成生产成本的大幅增加。

1.2 非均相催化体系

非均相催化体系具有催化剂种类多、产物易分离、催化剂不易失活而易于回收等优点, 但反应中

催化剂活性不高, 且反应生成的水多数情况下仍不能及时的排出反应体系而造成逆反应存在, 限制了 DMC 产率。此外, 由于反应的影响因素较多 (特别是较复杂的催化剂体系), 对反应机理的认识还存在很多不足。

1.2.1 负载型催化剂 负载型催化剂解决了催化剂的分离和再生问题, 是目前研究最广的催化体系。活性组分多见为金属、固体碱或烷氧金属, 载体一般为具有高的比表面积或者特定的物理结构。

钟顺和等^[17-20]采用等体积浸渍法分别制备了 $\text{Cu-Ni/ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ 、 $\text{Cu-Ni/V}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$ 、 $\text{Cu-Ni/MoO}_3 - \text{SiO}_2$ 和 $\text{Cu-Ni/MgSiO}_3\text{-KF}$ 等负载型催化剂, 用于 CO_2 和甲醇直接合成 DMC, 并对催化活化机理做了探讨, 如图 2 所示。

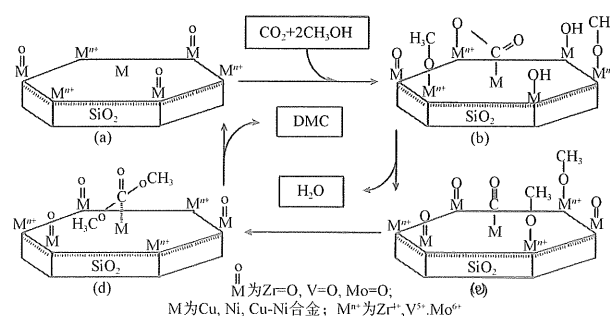


图 2 不同载体负载双金属型催化剂的催化机理

Fig. 2 Reaction mechanism of different carriers supported bimetal catalysts

研究认为上述催化剂上存在着金属位 Cu-Ni 合金、Lewis 酸位 (Zr^{4+} 、 V^{5+} 或 Mo^{6+}) 和 Lewis 碱位 ($\text{Zr}=\text{O}$ 、 $\text{V}=\text{O}$ 或 $\text{Mo}=\text{O}$) 三类活性中心, CO_2 在金属位和 Lewis 酸位协同作用下生成的 CO_2 卧式吸附态 (整个反应得以进行的关键活性体), 甲醇在 Lewis 酸位和 Lewis 碱位协同作用下形成解离吸附态 ($\text{CH}_3\text{O}^- + \text{H}^+$), CO_2 和甲醇在金属位催化剂表面上的反应产物主要为 DMC、 CH_2O 、 CO 和 H_2O 。随后在上述体系中加入 K_2O 或 KF 作助剂^[21-22], 结果认为 K 是良好的电子转移促进剂, K 的引入可增加金属位周围的电荷密度、降低其功函数, 使得 CO_2 和甲醇在催化剂表面吸附和解离性能增加, 在 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 、 0.6 MPa 下, 甲醇转化率由 7.94% 提高到 12% , DMC 选择性不变, 均在 87.8% 左右。

近年来, 孟跃中课题组对金属负载型催化剂在 CO_2 和甲醇直接合成 DMC 中的应用条件、表征技术、催化机理等进行了探索。Wu 等^[23-24]将 Cu-Ni

双金属负载于磷酸改性的 $V_2O_5 - SiO_2$ 上作为反应催化剂,探讨了催化剂还原条件以及反应温度压力条件对反应转化率和选择性的影响,并对反应过程作了在线拉曼测试以研究其催化合成机理。Bian 等^[25-31]充分利用了价格低廉的碳系列载体的高比表面积和特定的物理结构,制备了一系列碳载金属催化剂,分别是将 Cu-Ni 双金属负载于膨胀石墨、碳纳米管、活性炭及氧化石墨上,研究了载体表面预处理、催化剂煅烧还原条件和添加助剂对催化性能的影响,并且在连续式固定床气相反应装置上考察了金属负载量、反应温度、反应压力和反应时间对甲醇转化率和 DMC 选择性的影响。综合研究结果得出金属氧化物质量分数为 20% 时,氧化石墨负载 Cu-Ni 双金属的催化活性最好,在最佳反应条件 (105 °C, 1.2 MPa) 下,甲醇最高转化率达到 10.13%, DMC 选择性接近 90%。此外,采用连续式固定床气相反应装置能够实现及时带走生成的水,促使平衡反应右移,利于产物的生成。

此外,负载型烷氧金属催化剂也有报道。钟顺和等^[32-34]报道了二氧化硅负载的烷基金属类催化剂,如 $Ti_2(OMe)_4/SiO_2$ 、 $Sn_2(OMe)_4/SiO_2$ 、 $Ni_2(OCH_3)_2/SiO_2$ 等,其中 $Sn_2(OMe)_4/SiO_2$ 的催化性能最好,在 0.5 MPa、140 °C 下,总碳转化率为 6.05%, DMC 选择性接近 100%。

1.2.2 ZrO_2 类催化剂 ZrO_2 具有亚稳的四方晶型和单斜晶型,并具有 Lewis 酸位和 Lewis 碱位,是催化领域研究较多的催化剂和载体,用于合成 DMC 中 ZrO_2 类催化剂主要有 ZrO_2 、 $ZrO_2 - H_3PO_4$ 和 $ZrO_2 - CeO_2$ 等。这类催化剂存在的 Lewis 酸碱对是催化反应的活性中心,对催化有促进作用,但由于影响因素较复杂,对催化机理的认识还存在不足。

Tomishige 等^[35-36]用由不同条件下煅烧 $ZrO_2 \cdot xH_2O$ 得到的 ZrO_2 作催化剂,结果表明,673 K 煅烧得到的 ZrO_2 催化效果最好 (160 °C, ZrO_2 用量 0.5 g 时,甲醇转化率 1% 左右),煅烧得到的 ZrO_2 结构以亚稳的四方晶型为主,表面以单斜晶型为主;催化剂表面相邻的 Lewis 酸碱位数量影响催化剂活性,甲氧碳酸酯基为反应中间体,但是平衡反应的存在使得反应的转化率很低。在随后的工作中^[37-38],引入 H_3PO_4 修饰 ZrO_2 ,使得同等反应条件下甲醇转化率提高到 4.5% 左右,且反应能够在更低的温度 (110 ~ 170 °C) 下进行,这归因于引入 H_3PO_4 产生的桥式 OH 以及由 Zr 与 P 原子间相互作用而在 ZrO_2 表面产生的弱 Brønsted 酸位对甲

醇的活化作用。还需指出的是,弱酸位是维持高选择性的关键,因为副产物二甲醚极易在强酸位点上生成^[39]。

Bell 等^[40-41]通过在线原位拉曼和原位红外分析了 CO_2 和甲醇在 ZrO_2 催化剂作用下合成 DMC 的反应机理,其过程如图 3 所示。催化剂表面的两性 $Zr-OH$ 和不饱和的 $Zr^{4+}O^{2-}$ 形成 Lewis 酸碱对成为活性中心,甲醇在不饱和的 Zr^{4+} 上吸附、解离,形成 CH_3O-Zr ,然后甲基迁移到甲基碳酸酯基的终端氧原子上,从而形成 DMC。研究指出 ZrO_2 的晶型对催化过程的动力学有明显影响,与四方晶型 ZrO_2 催化作用下得到的 DMC 产率相比较,在单斜晶型 ZrO_2 催化作用下得到 DMC 产率明显较高的主要原因是单斜晶型 ZrO_2 表面存在更多的弱 Brønsted 酸位,能够对甲醇产生了更高的有效活化效率,而且在单斜晶型 ZrO_2 表面的 $Zr^{4+}O^{2-}$ Lewis 酸碱对更多。

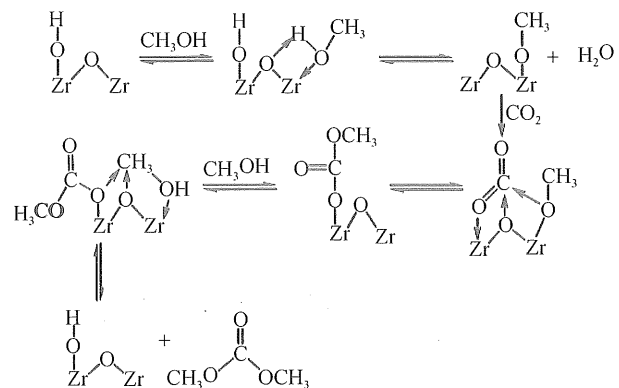


图3 ZrO_2 催化剂的催化机理

Fig. 3 Proposed reaction mechanism under ZrO_2 catalyst

Han 等^[42]采用柠檬酸络合技术制备了 $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ 催化剂,研究指出 DMC 的生成速率与催化剂中 Zr 的含量相关。Tomishige 等^[43]基于 ZrO_2 的弱两性,研究了一系列含不同 Ce/Zr 比值的 $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ 催化剂的催化性能,得出 $Ce_{0.2}Zr_{0.8}O_2$ 的催化效率最高,甲醇转化率为 7% 左右 (110 °C, 0.5 g 催化剂用量)。

1.2.3 杂多酸催化剂 杂多酸是一类含氧桥的多酸配合物,具有酸强度远高于通常无机酸的 Brønsted 酸位、氧化还原性、“准液相”行为及多功能(酸、氧化、光电催化)等优点,在催化研究领域受到广泛重视,但是杂多酸的比表面较小 ($< 10 m^2/g$),在催化应用中受到一定限制,因此目前的研究中也有将杂多酸负载于适合的载体上以

提高其比表面积, 增强催化活性。

Allaoui 等^[44] 通过比较 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 和 $\text{Cu}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 的催化性能, 研究了 Brønsted 酸位及反应温度对催化性能的影响。当铜离子取代 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 中的质子后, 酸性降低, 催化剂的活性也降低, DMC 产率由 1.6% 下降到 1.2% (反应条件均为 50 °C, 0.25 g 催化剂用量)。研究指出 Brønsted 酸位有利于提高催化剂的活性, 更有助于 DMC 生成, 较低的反应温度也有利于 DMC 的生成。

基于非均相催化 CO_2 和甲醇直接合成 DMC 催化剂表面需同时具有酸、碱双活性中心的认识, Jiang 等^[45] 比较了 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{ZrO}_2$ 和 ZrO_2 的催化性能, 发现前者具有更好催化性能, 甲醇转化率是后者的 8 倍; 通过溶胶-凝胶法制备的催化剂催化性能比浸渍法制备的催化剂的效果好, 且 23.2% $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{ZrO}_2$ 催化剂显示出最佳催化性能, 在 4 MPa、100 °C 下, 甲醇转化率 4.2% 左右。受此启发, Kyung 等^[46-48] 研究了由溶胶-凝胶法制备的 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{Ce}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 直接催化 CO_2 和甲醇合成 DMC 的催化活性。实验表明, $\text{Ce}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 的催化活性远远高于 CeO_2 和 TiO_2 , 当 $\text{Ce}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 被 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 改性后, 其催化活性显著增加, Ce 含量与催化剂活性呈火山型曲线, 如图 4 所示。 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{Ce}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 为酸碱双功能催化剂, 其中酸性位由 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 提供, 碱性位由 $\text{Ce}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 产生, 随着催化剂表面酸碱位的增加, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{Ce}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 的活性也逐步提高。当催化剂各组分比值为 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{Ce}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_2$ 时, 具有最高的酸碱活性, 此时催化剂的催化活性也最大。

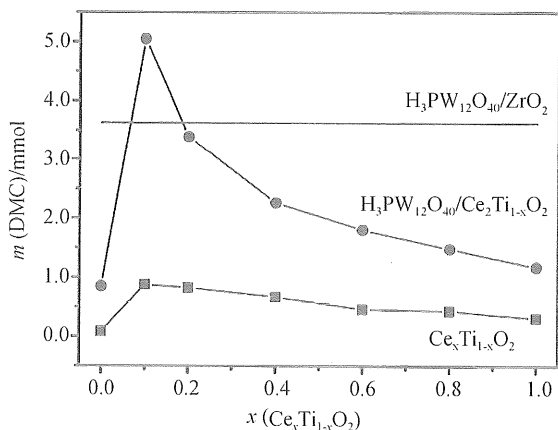


图 4 不同催化剂的催化性能

Fig. 4 Catalytic performance of different catalyst

(反应条件: 5 MPa, 170 °C, 200 mmol 甲醇和 0.5 g 催化剂)

1.2.4 离子液体催化体系 离子液体是一类具有独特物理和化学性质的“软”功能材料或介质, 作为催化剂、溶剂, 可以为反应提供优良的反应环境。近年来离子液体在 CO_2 和甲醇直接合成 DMC 反应中有较广的应用。

Cai 等^[49] 采用 K_2CO_3 主催化剂、 CH_3I 促进剂, 考察了离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑溴化物在 CO_2 和甲醇直接合成 DMC 反应中的促进作用, 通过加入离子液体, DMC 的收率从 4.11% 提高到 5.58%。蔡振钦等^[50-52] 利用高压间歇反应釜, 研究了离子液体对 $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{CH}_3\text{I}$ 催化 CO_2 与甲醇直接合成 DMC 的反应规律, 指出离子液体不会改变反应的最佳条件和整体规律性, 对反应几乎没有催化活性, 但有明显的促进作用, DMC 收率可由 5.52% 提高到 6.46%, 此外离子液体对 CH_3OH 、DMC 和 CO_2 良好的溶解性, 也是促进作用的主要原因。

2 催化工艺技术

如前所述, 在 CO_2 和甲醇合成 DMC 的反应中, 平衡常数和 CO_2 的平衡转化率都很小, 在热力学上是难以进行的, 设计催化工艺技术也就是为了打破反应的化学平衡限制, 使反应顺利进行, 从而提高 DMC 收率。

2.1 超临界体系

CO_2 和甲醇合成 DMC 反应中, 近临界或超临界 CO_2 压力使得 CO_2 既做溶剂, 又直接参与反应。由于超临界流体具有很强的溶解性、较强的可极化性和较大的扩散系数, 使一些有机物溶于 CO_2 中, 提高传质效率, 改善了反应条件。此外, 超临界流体对反应产物具有抽提作用, 使得在催化剂表面上进行的可逆反应转化为不可逆反应, 引起反应平衡的移动, 从而突破热力学平衡的限制。超临界 CO_2 流体的引入, 对提高反应的转化率、目的产物的选择性和催化剂的寿命都具有促进作用^[53]。

Guo 等^[54] 以四相体系 甲醇- CO_2 -DMC- H_2O 为反应模拟体系, 研究了由甲醇和超临界 CO_2 合成 DMC 反应体系的临界温度和临界压力, 指出反应体系的临界参数与反应体系的初始组成及反应程度密切相关。Raúl 等^[55] 采用 PT 方程、PRSV 方程以及 IPVDW 混合规则, 模拟了四组分体系 CO_2 -甲醇-水-DMC 的临界参数和相行为, 为优化操作和分离参数提供了可靠的依据。

Hong 等^[56] 采用固体碱 (主催化剂)、 CH_3I (助催化剂) 和 2,2-二甲氧基丙烷 (脱水剂)

在甲醇和超临界 CO_2 流体中合成 DMC, 通过控制操作参数, 研究了不同固体碱、反应温度及压力对反应催化性能的影响, 得出 K_2CO_3 作主催化剂时, 在 130 ~ 140 $^\circ\text{C}$ 、20 MPa 的条件下 DMC 的收率最高为 12 mol%。此外, 也有研究表明相态的不同对甲醇的平衡转化率影响很大, 超临界流体对 DMC 直接合成反应具有一定的促进作用^[57-58]。

2.2 电化学合成体系

电化学合成方法主要是在电化学反应器内进行以电子转移为主的合成反应。该氧化还原反应不用化学试剂做氧化剂和还原剂, 而用清洁无污染的电子来引发, 在电化学反应器中可一步进行且反应条件温和, 缺点是选择性较低, 副产物较多。

罗仪文等^[59]在含 0.1 mol/L 四乙基铵四氟硼酸盐的乙腈和 N, N -二甲基酰胺溶液中, 研究了 CO_2 在铜电极上电化学活化及其与甲醇合成 DMC 的反应。结果表明, CO_2 在电位 $E = -2.3 \text{ V}$ (以镁为牺牲阳极, 铜为工作电极, Ag/AgI 电极为参比电极) 发生不可逆还原, 在这电位下体系添加烷基化试剂 CH_3I , 常温常压条件下得到 DMC 收率达 14.92%。Yuan 等^[60]以铂为电极, 在离子液体 - CH_3OK - 甲醇体系中常温常压下由 CO_2 和甲醇电催化合成 DMC, 并研究了其电催化机理。

2.3 光辅助催化反应体系

最近几十年, 半导体催化剂因其具有能够引发氧化还原反应的光催化反应活性而引发了研究者的广泛关注。 CO_2 经由 SrTiO_3 、 TiO_2 、 SiC 、 CdS 、 ZnO 、 WO_3 和 BaTiO_3 等半导体催化剂光催化还原来制备甲醛、甲酸、甲醇、甲烷和草酸等产品的结果已有报道^[61-62], 而紫外和可见光也被证明是打破热力学限制或促进热力学不宜进行的反应的有效手段^[63-64]。

Wang 等^[65]采用 SiO_2 或 SiC 负载铜掺杂的 (Ni 、 V 、 O) 半导体复合氧化物为光催化剂, 在连续的固定床气相反应器上紫外光催化 CO_2 和甲醇合成 DMC。采用的连续固定床气相反应装置能够及时带走生成的水, 形成无水反应体系, 避免了催化剂的失活, 有利于 DMC 的生成。研究结果显示, 半导体 NiO 与 V_2O_5 复合后部分形成 V-O-Ni 键联, 增强了对光的吸收强度, Cu 和 NiO 的引入提高了 V_2O_5 在 SiO_2 表面的分散度, 并扩展了催化剂的光响应范围。在 1 个大气压条件下, 同单纯热表面催化反应相比, 紫外光照射下使得 DMC 产率由 2.3% 提高到了 4.0%。

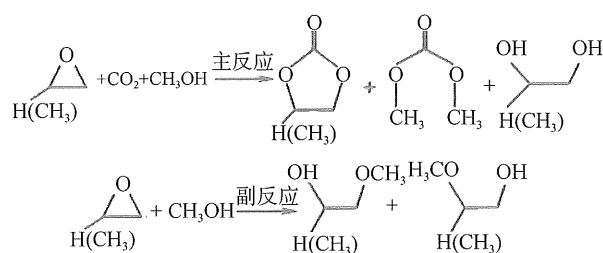
2.4 脱水剂和膜反应器

在 CO_2 和甲醇合成 DMC 的平衡反应中, 反应副产物水的存在, 一方面会使 DMC 水解, 反应平衡左移, 反应平衡常数和 CO_2 平衡转化率都很低; 另一方面, 水还会引起均相催化剂的水解、失活。因此, 反应副产物水的去除在整个合成反应中是十分重要的。常加入的物理或化学脱水剂有分子筛^[66]、2, 2-二甲氧基丙烷^[56]、醋酸原三酯^[67]、双环己基碳二亚胺 (DDC) 等^[15, 68], 实验结果均表明, 这些脱水剂对反应起到了明显的促进作用。

Li 等^[69]把膜反应器技术应用到直接合成 DMC 反应中。采用膜反应器, 在不改变反应机理的情况下能及时、不断的把反应生成的水从反应体系中分离、脱除, 使化学平衡向 DMC 生成方向移动。在 PSMCR 膜反应器上, 甲醇转化率为 9.2%, DMC 选择性为 96.0%, 相对于普通间歇式反应器分别增加了 2.65% 和 6%。

3 环氧烷烃存在下的甲醇和 CO_2 一步法合成 DMC

以甲醇、 CO_2 、环氧烷烃为原料的直接法是将酯交换的两步反应合并为一步反应, 环氧烷烃在催化剂作用下开环生成中间产物, 再由 CO_2 插入反应生成环状碳酸酯, 然后在催化剂作用下与甲醇酯交换生成 DMC, 反应历程如下^[70-71]:



一步法合成 DMC 过程中, CO_2 和环氧烷烃合成环状碳酸酯 (EC/PC) 反应在较温和的条件下就可得到将近 100% 的转化率和选择性, 所以这种方法的关键是第二步的环状碳酸酯与醇发生酯交换反应^[72]。综合目前的研究数据来看^[73-77], 如表 1 所示, 采用一步法合成的 DMC 选择性都偏低, 而且副产物过多, 不利于后续产物的分离提纯, 因此有效的催化剂应对一步法合成反应中的两步反应均起到催化作用, 又能够对副反应起到抑制作用, 才能够大幅降低生产成本, 同时联产环状碳酸酯和乙(丙)二醇 (EG/PG)。

表1 不同催化剂一步法合成 DMC 的催化性能
Table 1 Catalytic performance of different catalyst from one-pot synthesis of DMC

催化剂	PO(EO) 转化率/%	DMC 选择性/%	DMC 产率/%	PC(EC) 产率/%	PG(EG) 产率/%	PO(EO)/ 甲醇	反应条件	备注
多相 Mg/蒙脱石 ^[73]	95 (PO)	34	32.3	55.1	34.2	0.1	8 MPa, 150 °C	产率以 PO 转化率计算
KOH/0.4 nm 分子筛 ^[74]	100 (PO)	16.8	16.8	58.7	75.5	0.7	3 MPa, 180 °C	产率以 PO 转化率计算
K ₂ CO ₃ - KCl/MgO ^[70]	100 (PO)	46.2	46.2	1.23	50.1	0.25	2.5 MPa, 160 °C	产率以 PO 转化率计算
四丁基溴化铵/ CH ₃ ONa ^[75]	100 (PO)	49.7	49.7	42.7	49.8	0.125	3~4 MPa, 150 °C	产率以 PO 转化率计算
(bmim) BF ₄ / CH ₃ ONa ^[74]	95.5 (PO)	70.8	67.6	83.2	4.3	0.125	4 MPa, 150 °C	产率以 PO 转化率计算
K ₂ CO ₃ - KI/ZnO ^[77]	68.9 (EO)	97.7	67.3	-	69.1	0.25	16.5 MPa, 150 °C 反应 4 h, 然后 120 °C 反应 2 h	产率以 EC 转化率计算

4 展望

CO₂ 和甲醇直接合成 DMC 是一种绿色合成方法, 不仅能够使温室气体 CO₂ 资源化利用, 而且合成的 DMC 也具有特殊化学结构, 是潜在的燃油添加剂, 因此这一课题是两头环保的重要的研究领域。由 CO₂ 和甲醇直接合成 DMC 反应在热力学上是难以进行的, 尽管采用了许多方法试图通过降低反应自由能、打破化学平衡的限制等推动反应的进行, 但到目前为止, 这一合成工艺仍处于实验室研发阶段, 还未有能促使真正实现工业化的有效催化体系和化工工艺。因此, 不断提高 DMC 产率和选择性, 实现 CO₂、甲醇的有效活化以及反应机理的研究, 解决反应化学平衡限制和反应产物的分离等问题仍将是研究的重点。

参考文献:

- [1] 田恒水, 张广遇, 黄振华. 开创明日化学的新的低污染通用基础化学原料 - 碳酸二甲酯[J]. 化工进展, 1995, 11(6): 7-14.
- [2] MICHAEL A P, CHRISTOPHER L M. Review of dimethyl carbonate(DMC) manufacture and its characteristics as a fuel additive[J]. Energy Fuel, 1997(11): 2-29.
- [3] ONO Y. Dimethyl carbonate for environmentally benign reactions[J]. Pure Appl Chem, 1996, 68(2): 367-375.
- [4] 刘定华, 刘晓勤, 钟秦. 甲醇液相氧化羰基合成碳酸二甲酯过程热力学分析[J]. 天然气化工, 2009, 34(3):

44-47.

- [5] 赵天生, 韩怡卓, 孙予罕. 甲醇和 CO₂ 合成碳酸二甲酯体系的热力学分析[J]. 天然气化工, 1998, 23(5): 52-55.
- [6] YAMAZAKI N, NAKAHAMA S, HIGASHI F. Chemical reactions of carbon dioxide[J]. Kenkyu Hokoku-Asahi Garasu Kogyo Gijutsu Shoreikai, 1978, 33: 31-45.
- [7] ARESTA M, DIBENEDETTO A, PASTORE C, et al. Reaction mechanism of the direct carboxylation of methanol to dimethylcarbonate: experimental and theoretical studies[J]. Topics in Catalysis, 2006, 40(1/2/3/4): 71-81.
- [8] ARESTA M, DIBENEDETTO A, PASTORE C, et al. Synthesis and characterization of Nb(OR)₄[OC(O)OR] (R = Me, Et, Allyl) and their reaction with the parent alcohol to afford organic carbonates[J]. Inorg Chem, 2003, 42(10): 3256-3261.
- [9] CAI Q H, JIN C, LU B, et al. Synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide using potassium methoxide as catalyst under mild conditions[J]. Catalysis Letters, 2005, 103(3/4): 225-228.
- [10] 桂新胜, 曹发海, 房鼎业. 间接搅拌釜中甲醇与 CO₂ 合成碳酸二甲酯[J]. 华东理工大学学报, 1998, 24(1): 7-10.
- [11] KIZLINK J, PASTUCHA I. Preparation of DMC from methanol and carbon dioxide in the presence of organotin compounds[J]. Collect Czech Chem Commun, 1993, 58(9): 1399-1401.
- [12] KIZLINK J, PASTUCHA I. Preparation of DMC from

- methanol and carbon dioxide in the presence of Sn(IV) and Ti(IV) alkoxides[J]. *Collect Czech Chem Commun*, 1995, 60(4):687-692.
- [13] KAZUFUMI K, JUN-CHUL C, YOSHIHIRO O, et al. Reaction of dibutyltin oxide with methanol under CO₂ pressure relevant to catalytic dimethyl carbonate synthesis[J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2008, 693(7):1389-1392.
- [14] JUN-CHUL C, KAZUFUMI K, YOSHIHIRO, et al. Tin-or titanium catalyzed dimethyl carbonate synthesis from carbon dioxide and methanol: large promotion by a small amount of triflate salts[J]. *Catalysis Communications*, 2008, 9(7):1630-1633.
- [15] ZHAO T S, HAN Y Z, SUN Y H. Novel reaction route for dimethyl carbonate synthesis from CO₂ and methanol[J]. *Fuel Proc Tech*, 2000, 62(2/3):187-194.
- [16] FUJITA S, BHANAGE B M, IKUSHIMA Y et al. Synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide and methanol in the presence of methyl iodide and base catalysts under mild conditions-effect of reaction conditions and reaction mechanism[J]. *Green Chem*, 2001, 3(2):87-91.
- [17] 钟顺和,黎汉生,王建伟,等. CO₂ 和 CH₃OH 直接合成碳酸二甲酯用 Cu-Ni/ZrO₂-SiO₂ 催化剂[J]. *催化学报*, 2000, 21(2):117-120.
- [18] 钟顺和,黎汉生,王建伟,等. CO₂ 和 CH₃OH 直接合成碳酸二甲酯用 Cu-Ni/V₂O₅-SiO₂ 催化剂[J]. *物理化学学报*, 2000, 16(3):226-231.
- [19] 钟顺和,黎汉生,王建伟,等. 用二氧化碳和甲醇直接合成碳酸二甲酯的研究[J]. *石油炼制与化工*, 2000, 31(6):51-55.
- [20] LI C F, ZHONG S H. Study on application of membrane reactor in direct synthesis DMC from CO₂ and CH₃OH over Cu-KF/MgSiO catalyst[J]. *Catalysis Today*, 2003, 82(1/2/3/4):83-90.
- [21] 黎汉生,钟顺和,王建伟,等. K₂O 助剂对合成碳酸二甲酯用 Cu-Ni/ZrO₂-SiO₂ 催化剂的吸附和催化性能的影响[J]. *催化学报*, 2001, 22(4):353-357.
- [22] 钟顺和,孔令丽,雷泽,等. KF 在 CO₂ 和 CH₃OH 直接合成 DMC 负载型金属催化剂中作用的研究[J]. *分子催化*, 2002, 16(6):401-407.
- [23] WU X L, CAO M, MENG Y Z, et al. Direct synthesis of dimethyl carbonate on H₃PO₄ modified V₂O₅ [J]. *Journal Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005, 238(1/2):158-162.
- [24] WU X L, MENG Y Z, XIAO M, et al. Direct synthesis of dimethyl carbonate(DMC) using Cu-Ni/VSO as catalyst[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006, 249(1/2):93-97.
- [25] BIAN J, XIAO M, MENG Y Z, et al. Direct synthesis of DMC from CH₃OH and CO₂ over V-doped Cu-Ni/AC catalysts[J]. *Catal Commun*, 2009, 10(8):1142-1145.
- [26] BIAN J, XIAO M, MENG Y Z, et al. Graphite oxide as a novel host material of catalytically active Cu-Ni bimetallic nanoparticles [J]. *Catal Commun*, 2009, 10(11):1529-1533.
- [27] BIAN J, XIAO M, MENG Y Z, et al. Novel application of thermally expanded graphite as the support of catalysts for direct synthesis of DMC from CH₃OH and CO₂ [J]. *J Colloid Interf Sci*, 2009, 334(1):50-57.
- [28] BIAN J, XIAO M, MENG Y Z, et al. Highly effective synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide using a novel copper-nickel/graphite bimetallic nanocomposite catalyst[J]. *Chem Eng J*, 2009, 147(2/3):287-296.
- [29] BIAN J, XIAO M, MENG Y Z, et al. Carbon nanotubes supported Cu-Ni bimetallic catalysts and their properties for the direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide[J]. *Appl Surf Sci*, 2009, 255(16):7188-7196.
- [30] BIAN J, XIAO M, MENG Y Z, et al. Highly effective direct synthesis of DMC from CH₃OH and CO₂ using novel Cu-Ni/C bimetallic composite catalysts [J]. *Chin Chem Lett*, 2009, 20(3):352-355.
- [31] BIAN J, XIAO M, MENG Y Z, et al. Activated carbon supported Cu-Ni bimetallic catalyst for direct synthesis of DMC from CH₃OH and CO₂: effect of pretreatment of activated carbon supports [J]. *Res J Chem Environ*, 2009, 13(1):66-80.
- [32] 钟顺和,孔令丽,黎汉生,等. Ti₂(OMe)₄/SiO₂ 催化剂的制备及其合成碳酸二甲酯的反应性能[J]. *燃料化学学报*, 2002, 30(5):454-458.
- [33] 钟顺和,程庆彦,黎汉生,等. 负载型 Sn₂(OMe)₄/SiO₂ 催化剂的制备及其催化 CO₂ 与 CH₃OH 直接合成碳酸二甲酯的性能[J]. *催化学报*, 2002, 23(6):543-548.
- [34] 钟顺和,王爱菊,黎汉生,等. Ni₂(OCH₃)₂/SiO₂ 催化剂的制备及其合成碳酸二甲酯的反应性能[J]. *分子催化*, 2002, 16(5):321-326.
- [35] TOMISHIGE K, SAKAIHORI T, IKEDA Y, et al. A novel method of direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide catalyzed by zirconia [J]. *Catalysis Letters*, 1999, 58(4):225-229.
- [36] TOMISHIGE K, IKEDA Y, SAKAIHORI T, et al. Catalytic properties and structure of zirconia catalysts for direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide [J]. *Journal of Catalysis*, 2000, 192

- (2):355-362.
- [37] IKEDA Y, SAKAIHORI T, TOMISHIGE K, et al. Promoting effect of phosphoric acid on zirconia catalysts in selective synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide[J]. *Catalysis Letters*, 2000, 66(1/2):59-62.
- [38] IKEDA Y, ASADULLAH M, FUJIMOTO K, et al. Structure of the active sites on H_3PO_4/ZrO_2 catalysts for dimethyl carbonate synthesis from methanol and carbon dioxide[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105(43):10653-10658.
- [39] TOMISHIGE K, FURUSAWA Y, IKEDA Y, et al. CeO_2-ZrO_2 solid solution catalyst for selective synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide[J]. *Catalysis Letters*, 2001, 76(1/2):71-74.
- [40] XIE S B, BELL A T. An *in situ* raman study of dimethyl carbonate synthesis from carbon dioxide and methanol over zirconia[J]. *Catalyst Letters*, 2000, 70(3/4):137-143.
- [41] JUNG K T, BELL A T. Effects of catalyst phase structure on the elementary processes involved in the synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide over zirconia[J]. *Topics in Catalysis*, 2002, 20(1/2/3/4):97-105.
- [42] HAN G B, PARK N K, JIN J H, et al. Synthesis of dimethyl carbonate from CH_3OH and CO_2 with $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ catalysts[J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2004, 153:181-184.
- [43] TOMISHIGE K, KUNMORI K. Catalytic and direct synthesis of dimethyl carbonate starting from carbon dioxide using CeO_2-ZrO_2 solid solution heterogeneous catalyst: effect of H_2O removal from the reaction system[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2002, 237(1/2):103-109.
- [44] ALLAOI L A, JI C J, HEESOO K, et al. Effect of Brønsted acidity on the behavior of CO_2 methanol reaction[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006, 259(1/2):281-285.
- [45] JIANG C J, GUO Y H, WANG C G, et al. Synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide in the presence of polyoxometalates under mild conditions[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2003, 256(1/2):203-212.
- [46] KYUNG W L, JI C J, HEESOO K, et al. Effect of acid-base properties of $H_3PW_{12}O_{40}/Ce_xTi_{1-x}O_2$ catalysts on the direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide: a TPD study of $H_3PW_{12}O_{40}/Ce_xTi_{1-x}O_2$ catalysts[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, 269(1/2):41-45.
- [47] KYUNG W L, MIN H Y, JIN S C, et al. Synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide by heteropoly-acid/metal oxide catalysts[J]. *Diffusion and Defect Data Pt B: Solid State Phenomena*, 2007, 119:287-290.
- [48] KYUNG W L. Direct synthesis of dimethyl carbonate from CH_3OH and CO_2 by $H_3PW_{12}O_{40}/Ce_xTi_{1-x}O_2$ catalyst[J]. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 2006, 89(2):303-309.
- [49] CAI Q H, ZHANG L, SHAN Y K, et al. Promotion of ionic liquid to dimethyl carbonate synthesis from methanol and carbon dioxide[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2004, 22(5):422-424.
- [50] 蔡振钦, 赵锁奇, 徐春明. 离子液体中 K_2CO_3/CH_3I 直接催化合成碳酸二甲酯[J]. *石油化工*, 2006, 35(5):425-428.
- [51] 蔡振钦, 赵锁奇, 徐春明, 等. 离子液体对直接合成碳酸二甲酯反应的促进作用及机理分析[J]. *化工进展*, 2006, 25(5):546-550.
- [52] 蔡振钦, 徐春明, 赵锁奇. 离子液体对 K_2CO_3/CH_3I 催化二氧化碳和甲醇直接合成碳酸二甲酯反应性能的影响[J]. *天然气化工*, 2007, 32(1):23-26.
- [53] BEKTESEVIC S, KLEMAN A M, MARTEEL-PARRISH A E, et al. Hydroformylation in supercritical carbon dioxide: catalysis and benign solvents[J]. *J Super-crit Fluid*, 2006, 38(2):232-241.
- [54] GUO X C, QIN Z F, WANG G F, et al. Critical temperatures and pressures of reacting mixture in synthesis of dimethyl carbonate with methanol and carbon dioxide[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2008, 19(2):249-252.
- [55] RAÚL P, JUAN G, MAIA S, et al. Modelling of the phase behavior for the direct synthesis of dimethyl carbonate from CO_2 and methanol at supercritical or near critical conditions[J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2007, 39(4):536-549.
- [56] HONG S T, PARK H S, LIM J S, et al. Synthesis of dimethyl carbonate from methanol and supercritical carbon dioxide[J]. *Res Chem Intermed*, 2006, 32(8):737-747.
- [57] DABUEKKE B T, STÉPHANE C, RIITTA K, et al. Direct synthesis of dimethyl carbonate with supercritical carbon dioxide: characterization of a key organotin oxide intermediate[J]. *Catalysis Today*, 2006, 115(1/2/3/4):80-87.
- [58] BALLIVET T D, LIGABUE R A, PLASSERAUD L. Synthesis of dimethyl carbonate in supercritical carbon dioxide[J]. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 2006, 23(1):111-116.

- [59] 罗仪文,张丽,钮东方,等. 温和条件下电活化 CO_2 合成碳酸二甲酯[J]. 应用化学, 2007, 24(9): 1071 - 1073.
- [60] YUAN D D, YAN G H, LU B, et al. Electrochemical activation of carbon dioxide for synthesis of dimethyl carbonate in an ionic liquid [J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54: 2912 - 2915.
- [61] LINSEBIGLER A L, LU G Q, YATES J T. Photocatalysis on TiO_2 surfaces: principles, mechanisms and selected results [J]. *Chemical Reviews*, 1995, 95(3): 735 - 758.
- [62] EMELINE A V, OTROSHCHENKO V A, RYABCHUK V K, et al. Abiogenesis and photostimulated heterogeneous reactions in the interstellar medium and on primitive earth relevance to the genesis of life [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2003, 3(3): 203 - 224.
- [63] MILLS A, LE H S. An overview of semiconductor photocatalysis [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1997, 108(1): 1 - 35.
- [64] MAEDA K, TERAMURA K, LU A L, et al. Photocatalyst releasing hydrogen from water [J]. *Nature*, 2006, 440(7082): 295.
- [65] WANG X J, XIAO M, MENG Y Z, et al. Direct synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide and methanol using supported copper (Ni, V, O) catalyst with photo-assistance [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, 278: 92 - 96.
- [66] SAKAKURA T, SAITO Y, OKANO M, et al. Selective conversion of carbon dioxide to dimethyl carbonate by molecular catalysis [J]. *J Org Chem*, 1998, 63(20): 7095 - 7096.
- [67] CHU G H. Synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide over polymer-supported iodide catalysts [J]. *Inorganic chemical Acta*, 2000, 307(1/2): 131 - 133.
- [68] 蔡振钦,徐春明,赵锁奇. 碳酸二甲酯直接合成反应重新技术的运用 [J]. 石油化工腐蚀与防护, 2005, 22(4): 51 - 54.
- [69] LI C F, ZHONG S H. Study on application of membrane reactor in direct synthesis DMC from CO_2 and CH_3OH over Cu-KF/MgSiO catalysts [J]. *Catal Today*, 2003, 82(1/2/3/4): 83 - 90.
- [70] JIANG Q, YANG Y. The double component catalyst for the direct synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide, propylene oxide and methanol [J]. *Catalysis Letters*, 2004, 95(3/4): 127 - 133.
- [71] CHANG Y H, TAO J, HAN B X, et al. One-pot synthesis of dimethyl carbonate and glycols from supercritical CO_2 , ethylene oxide or propylene oxide, and methanol [J]. *Appl Catal A*, 2004, 263(2): 179 - 186.
- [72] WEI W, TONG W, SUN Y H. A new route for carbon dioxide cycloaddition to propylene carbonate [J]. *Division of Fuel Chemistry*, 2002, 47(1): 289 - 290.
- [73] BHANAGE B M, FUJITA S, IKUSHIMA Y, et al. Synthesis of dimethyl carbonate and glycols from carbon dioxide, epoxies and methanol using heterogeneous Mg containing snectite catalysts: effect of reaction variables on activity and selectivity performance [J]. *Green Chem*, 2003, 5(1): 71 - 75.
- [74] LI Y, ZHAO X Q, WANG Y J. Synthesis of dimethyl carbonate from methanol, propylene oxide and carbon dioxide over KOH/4A molecular sieve catalyst [J]. *Appl Catal A*, 2005, 279(1/2): 205 - 208.
- [75] CHEN X Z, HU C W, GAO Z M. One-pot synthesis of dimethyl carbonate in the presence of a two-component catalyst [J]. *Chem Res Chin Univ*, 2005, 21(6): 714 - 717.
- [76] CHEN X Z, HU C W, SU J H, et al. One-pot synthesis of dimethyl carbonate catalyzed by [bmim] $\text{BF}_4/\text{CH}_3\text{ONa}$ [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2006, 27(6): 485 - 488.
- [77] CHANG Y H, JIANG T, HAN B X, et al. One-pot synthesis of dimethyl carbonate and glycols from supercritical CO_2 , ethylene oxide or propylene oxide, and methanol [J]. *Appl Catal A*, 2004, 263(1): 179 - 186.