

# 铜源阴离子对 CuY 催化剂性能的影响

王玉春<sup>1\*</sup>, 刘赵荣<sup>1</sup>, 谭超<sup>2</sup>, 孙鸿<sup>1</sup>, 李忠<sup>3</sup>, 薛雨佳<sup>1</sup>

(1. 运城学院应用化学系, 山西 运城 044000;

2. 宜宾学院过程分析与控制四川省高校重点实验室, 四川 宜宾 644000;

3. 太原理工大学煤科学与技术教育部和山西省重点实验室, 山西 太原 030024)

**摘要:**利用 NH<sub>4</sub>Y 分子筛与铜源间的固相反应制备 CuY 催化剂, 选用 5 种铜源调控 CuY 的织构特点及催化剂上铜物种的化学状态, 并考察了 CuY 在甲醇氧化羰基化合成碳酸二甲酯过程中的催化性能。利用 XRD、H<sub>2</sub>-TPR 和 NH<sub>3</sub>-TPD 等表征手段对 CuY 进行分析。结果表明, 以 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 为铜源制备得到的 CuY-N 上, 碳酸二甲酯的时空收率 (STY<sub>DMC</sub>) 为 137.4 mg/(g·h); 以 CuCl<sub>2</sub> 为铜源制备的 CuY-C 上无 CuO<sub>x</sub> 物种, 其催化活性比 CuY-N 差; 以 Cu(COOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 为铜源制备得到的 CuY-AC 催化活性更差; 以 CuSO<sub>4</sub> 为铜源制备的 CuY-S 几乎没有催化活性; 而以 Cu(acac)<sub>2</sub> 为铜源制备的 CuY-acac 活性最佳, STY<sub>DMC</sub> 达到 267.3 mg/(g·h)。

**关键词:**固相反应; CuY 催化剂; 碳酸二甲酯; 甲醇氧化羰基化; 铜源

中图分类号: O643.36

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)05-0163-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.05.033

## Effect of anions from copper resource on catalytic properties of CuY

WANG Yu-chun<sup>1\*</sup>, LIU Zhao-rong<sup>1</sup>, TAN Chao<sup>2</sup>, SUN Hong<sup>1</sup>, LI Zhong<sup>3</sup>, XUE Yu-jia<sup>1</sup>

(1. Department of Applied Chemistry, Yuncheng University, Yuncheng 044000, China;

2. Key Lab of Process Analysis and Control for Universities in Sichuan Province, Yibin University, Yibin 644000, China; 3. Key Laboratory of Coal Science and Technology of the Ministry of Education and Shanxi Province, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** CuY catalysts are prepared by means of solid state reaction between NH<sub>4</sub>Y molecular sieve and copper resource. Five different copper resources are applied to adjust the textural properties and chemical states of copper species on CuY catalysts. The catalytic performance of CuY catalysts is investigated in synthesis of dimethyl carbonate through oxidative carbonylation of methanol. To obtain a deep understanding of their structure-performance relationship, XRD, H<sub>2</sub>-TPR and NH<sub>3</sub>-TPD are employed to characterize CuY catalysts. Experimental results indicate that space-time yield of dimethyl carbonate is 137.4 mg·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup> over CuY-N catalyst from Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. There are no CuO<sub>x</sub> aggregation on CuY-C catalyst from CuCl<sub>2</sub>, and CuY-C catalyst has a poorer activity than CuY-N catalyst. CuY-AC catalyst from Cu(COOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> shows a worse activity. CuY catalyst from CuSO<sub>4</sub> has hardly any catalytic activity. CuY-acac catalyst from Cu(acac)<sub>2</sub> shows the best catalytic activity, which can lead to a 267.3 mg·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup> of space-time yield for dimethyl carbonate.

**Key words:** solid state reaction; CuY catalyst; dimethyl carbonate; oxidative carbonylation of methanol; copper resource

碳酸二甲酯(DMC)作为环保型化合物的应用备受关注<sup>[1-5]</sup>。另外,因其含氧量高达 53% 而成为燃料助剂的环境友好替代品<sup>[6-7]</sup>。绿色、经济的甲醇氧化羰基化合成 DMC 工艺成为代替光气法的最有前景的工艺<sup>[8-10]</sup>。铜基催化剂是最有效催化剂<sup>[11]</sup>,最早 King 利用 HY 和 CuCl 之间的固相离子交换制备的 CuY 催化剂对甲醇氧化羰基化表现出良好的催化活性<sup>[12-13]</sup>。Richter 等<sup>[14-15]</sup>以 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 和 Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 为铜源,采用浸渍法制

备了 CuY 催化剂,在甲醇氧化羰基化过程中均具有一定的催化活性。王瑞玉等<sup>[16]</sup>研究发现,直接使用铜盐和 NaY 通过溶液离子交换制备的 CuY 的催化活性均较低。当溶液中加入氨水调节 pH 为 11 时,不同铜源的 CuY 催化剂的活性均有所提高,但趋于一致,STY<sub>DMC</sub> 达到 65.69 mg/(g·h)。孟凡会等<sup>[17]</sup>分别以 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 和 Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 为铜源,采用浸渍法制备了 Cu/活性炭催化剂,其中以 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 为铜源的催化剂中铜物种主要是 Cu<sup>0</sup>,含有少量的

收稿日期:2020-07-01;修回日期:2021-03-05

基金项目:四川省高校重点实验室项目(2019004);运城学院应用基础研究项目(CY-2019032);运城学院博士科研启动项目(YQ-2019024);运城学院重点学科项目(XK-2019054)

作者简介:王玉春(1980-),女,博士,副教授,研究方向为碳一化学及多相催化,通讯联系人, wyc0104@126.com。

$\text{Cu}_2\text{O}$  和  $\text{CuO}$ , 而以  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  为铜源的催化剂中铜物种只有  $\text{Cu}^0$ 。且前者的催化活性优于后者。可见, 铜源直接影响催化剂上铜物种的价态, 进而影响催化活性。黄守莹等<sup>[18]</sup>以不同铜盐为铜源, 采用蒸氨法制备了  $\text{CuY}$  催化剂, 并对比了甲醇氧化羰基化的催化活性。结果发现, 铜源直接影响铜物种的分布及催化剂的催化性能。综上分析, 制备方法和铜源均影响  $\text{CuY}$  的催化性能。

在无溶剂条件下, 选择 5 种铜盐为铜源, 直接采用固相反应法制备  $\text{CuY}$  催化剂, 通过 XRD、 $\text{H}_2$ -TPR 和  $\text{NH}_3$ -TPD 等对前驱体和催化剂进行表征分析, 系统地研究铜盐阴离子对  $\text{CuY}$  催化剂的物理化学特性和催化活性的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

$\text{NH}_4\text{Y}$  分子筛的制备: 室温下, 将 20 g 硅铝原子比为 2.7 的  $\text{NaY}$  (南开催化剂厂生产) 置于 200 mL 的 0.5 mol/L  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  溶液中, 进行离子交换 4 h, 重复 2 次, 抽滤, 滤饼干燥, 研磨, 即制得  $\text{NH}_4\text{Y}$  分子筛, 备用。

$\text{CuY}$  催化剂的制备: 首先将铜源 ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{CuSO}_4$ 、 $\text{CuCl}_2$ 、 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ ) 和  $\text{NH}_4\text{Y}$  研磨均匀, 分别命名为 M-N、M-AC、M-S、M-C 和 M-acac; 将其置于马弗炉中, 以  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  的速率升温到设定温度 (140、140、200、200、250 $^\circ\text{C}$ ) 并保持 4 h, 得到前驱体, 分别命名为 P-N、P-AC、P-S、P-C 和 P-acac; 然后, 以  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  的速率升温至 650 $^\circ\text{C}$  并保持 4 h, 制得的催化剂命名为  $\text{CuY-N}$ 、 $\text{CuY-AC}$ 、 $\text{CuY-S}$ 、 $\text{CuY-C}$ 、 $\text{CuY-acac}$ , 其理论铜负载量为 12%。所有催化剂自然冷却, 装入样品袋备用。催化活性评价前将其造粒、过筛得 40~60 目的催化剂。

### 1.2 催化剂表征

X 射线衍射 (XRD) 分析在 Rigaku D/max2500 型粉末型 X 射线衍射仪中进行, 程序升温氢还原 ( $\text{H}_2$ -TPR)、程序升温  $\text{NH}_3$  脱附 ( $\text{NH}_3$ -TPD) 均在 Micromeritics 公司生产的 Autochem II 2920 型化学吸附仪上进行。具体表征条件参考文献 [19]。

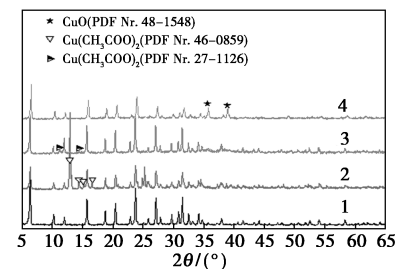
### 1.3 催化活性评价

催化剂均在常压连续固定床-微型反应器 (6 mm×450 mm)-色谱装置上进行催化活性评价。具体评价条件参考文献 [19]。

## 2 结果与讨论

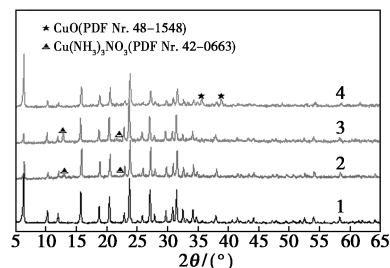
### 2.1 催化剂的表征

通过 XRD 分析可以监测 Y 分子筛的结构变化及负载在 Y 上的铜物种的晶相组成, Y 分子筛、混合物、前驱体及催化剂的 XRD 图谱如图 1 所示。



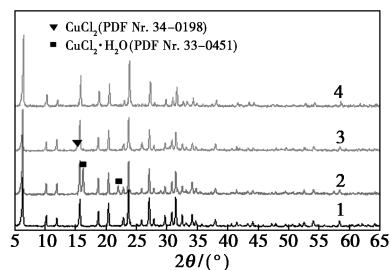
1— $\text{NH}_4\text{Y}$ ; 2—M-AC; 3—P-AC; 4— $\text{CuY-AC}$

(a)  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$



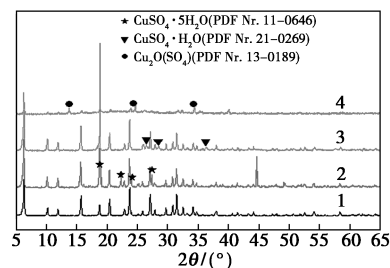
1— $\text{NH}_4\text{Y}$ ; 2—M-N; 3—P-N; 4— $\text{CuY-N}$

(b)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$



1— $\text{NH}_4\text{Y}$ ; 2—M-C; 3—P-C; 4— $\text{CuY-C}$

(c)  $\text{CuCl}_2$



1— $\text{NH}_4\text{Y}$ ; 2—M-S; 3—P-S; 4— $\text{CuY-S}$

(d)  $\text{CuSO}_4$

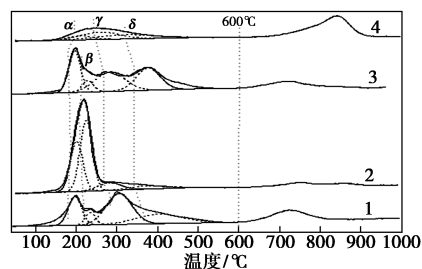
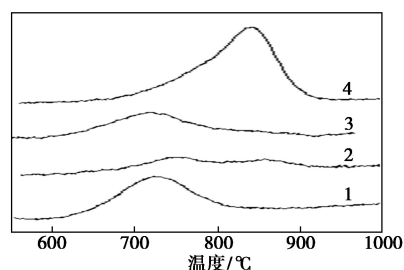
图 1 不同铜源样品的 XRD 图谱

从图 1 (a) 可知, M-AC 的图谱上观察到  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (PDF Nr. 46-0859) 的衍射峰, 而在

P-AC上观察到的是 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (PDF Nr.27-1126)的衍射峰,表明从混合物到前驱体, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 的晶相结构已经发生了改变。在CuY-AC上,除了观察到Y的特征衍射峰外,还观察到了 $35.5^\circ$ 和 $38.7^\circ$ 的CuO (PDF Nr.48-1548)的特征衍射峰,表明经过活化后, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 被分解为CuO,且很好地保存了Y的晶相结构。在M-N和P-N上均观察到了 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3\text{NO}_3$  (PDF Nr.42-0663)的特征衍射峰,且在CuY-N上观察到了CuO (PDF Nr.48-1548)的特征衍射峰,表明 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{NH}_4\text{Y}$ 在混合研磨中即形成了 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3\text{NO}_3$ ,且在制备前驱体时并没有分解,而经过 $650^\circ\text{C}$ 高温活化后, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3\text{NO}_3$ 分解生成了CuO。而以 $\text{CuCl}_2$ 和 $\text{CuSO}_4$ 为铜源时,从混合物到前驱体都只是失去结晶水,且Y的晶相结构保持完整。但是经 $650^\circ\text{C}$ 活化后,在CuY-C上铜物种的特征衍射峰消失,只观察到Y的衍射峰,表明铜物种在该催化剂上高度分散。而在CuY-S上只观察到 $\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)$  (PDF Nr.13-0189)的特征衍射峰,Y的衍射峰消失,表明Y的晶相结构已经被破坏。前期的工作发现<sup>[19]</sup>,当 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 为铜源时,催化剂上观察不到铜物种的衍射峰,且Y的晶相结构保持完好。综上分析,采用固相反应法制备CuY催化剂,以 $\text{CuSO}_4$ 为铜源,Y的晶相结构被破坏,其他催化剂Y的晶相结构保持完好。 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 和 $\text{CuCl}_2$ 为铜源时,铜物种高度分散在催化剂上,而CuY-AC、CuY-N、CuY-S上均有晶相的铜物种存在。

铜物种还原特性的差异是解释铜物种价态及在Y上的落位情况对催化活性影响的重要手段<sup>[20-23]</sup>。而 $\text{H}_2$ -TPR则能系统地剖析CuY上铜物种的价态及其落位情况,所有催化剂的 $\text{H}_2$ -TPR图谱如图2所示。所有催化剂上都观察到低温耗氢峰(低于 $600^\circ\text{C}$ )和高温耗氢峰(高于 $600^\circ\text{C}$ )。根据文献<sup>[22-26]</sup>分析可知,低温耗氢峰和高温耗氢峰分别归属于 $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ 和 $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ ,落位在超笼的 $\text{Cu}^{2+}$ 最容易还原,还原温度最低,其次是落位于小笼的 $\text{Cu}^{2+}$ 。而CuO则一步还原为 $\text{Cu}^0$ ,还原温度约为 $230^\circ\text{C}$ 。从图2(a)可知,所有催化剂上均出现了超笼中的 $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ 的还原耗氢峰 $\alpha$ ,而除CuY-C外,其他催化剂上均出现了CuO的还原耗氢峰 $\beta$ ,且CuO的耗氢量按CuY-acac、CuY-N、CuY-AC顺序依次增加。结果表明, $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 中 $\text{Cu}^{2+}$ 与 $\text{NH}_4^+$ 的交换度最高,铜物种主要以离子形式落位在Y骨架外的阳离子位上,只有少量的、未发生离子交换反应

的 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 在高温活化时分解为CuO。而 $\text{Cu}(\text{COOCH}_3)_2$ 中 $\text{Cu}^{2+}$ 与 $\text{NH}_4^+$ 的交换度最低,CuY-AC中CuO的质量分数较多。另外,由图2(b)可知,CuY-AC、CuY-N、CuY-acac、CuY-C上 $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ 的耗氢量依次增加。

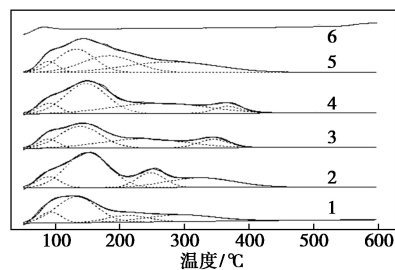
(a)  $\text{H}_2$ -TPR 图谱

(b) 高温区放大图谱

1—CuY-acac; 2—CuY-AC; 3—CuY-N; 4—CuY-C

图2 CuY催化剂的 $\text{H}_2$ -TPR图谱和高温区放大图谱

$\text{NH}_3$ 是表征酸性的有效探针,采用 $\text{NH}_3$ -TPD对催化剂的酸性进行了表征,结果如图3所示。铜物种的引入不仅使NaY中产生较强的吸附 $\text{NH}_3$ 的位点,且使得 $\text{NH}_3$ 的弱吸附中心增加<sup>[27]</sup>。Xu等<sup>[28]</sup>发现在Cu- $\beta$ 上铜的负载量从3.7%增加到8.2%时, $\text{NH}_3$ 的脱附峰也明显增加。另外,Kieger等<sup>[21]</sup>证明了CuO对 $\text{NH}_3$ 的吸附非常弱,可忽略。所以,对比HY,CuY上 $\text{NH}_3$ 吸附量的增加完全是由落位在Y骨架外的铜离子引起的。由图3可知,除CuY-S外,其他所有催化剂的 $\text{NH}_3$ 的吸附量都较载



1—HY; 2—CuY-acac; 3—CuY-AC; 4—CuY-N; 5—CuY-C; 6—CuY-S

图3 CuY催化剂的 $\text{NH}_3$ -TPD图谱

体的增加。这是因为 CuY-S 中 Y 的晶相结构被破坏,导致骨架外的阳离子减少造成。根据 NH<sub>3</sub>-TPD 图谱上 NH<sub>3</sub> 的脱附峰的峰面积即可定量 NH<sub>3</sub> 的脱附量,相关结果如表 1 所示。由表 1 中可以看出, CuY-C 上骨架外阳离子含量最高,即铜离子落到 Y 骨架外阳离子位的含量最高;然后依次为 CuY-acac 和 CuY-N,而 CuY-AC 的铜离子落位到 Y 骨架外阳离子位的含量最低。

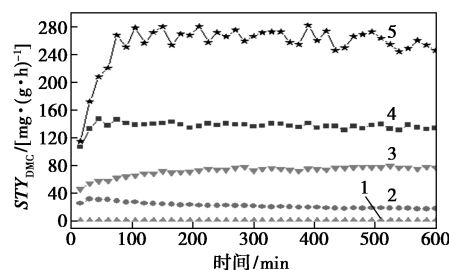
表 1 NH<sub>3</sub> 脱附量的定量分析结果

催化剂	NH <sub>3</sub> 的脱附量/(mmol·g <sup>-1</sup> )				总量	差量
	α(<200℃)	β(200~300℃)	γ(300~400℃)			
HY	0.59	2.72	0.71	1.21	5.23	
CuY-acac	0.65	3.85	1.06	1.68	7.24	2.01
CuY-AC	0.48	2.39	2.04	0.67	5.58	0.35
CuY-N	0.58	3.26	2.51	0.48	6.83	1.60
CuY-C	0.54	2.25	2.28	2.51	7.58	2.35
CuY-S	0.38	0	0	0	0.38	—

## 2.2 催化性能评价

催化性能评价在常压固定床上进行,每 15 min 自动进样并进行在线分析,然后计算甲醇的转化率、DMC 的选择性及时空收率、副产物的选择性。STY<sub>DMC</sub> 随在线反应时间的关系如图 4 所示。反应 30 min 后,催化活性达到平稳,10 h 内催化结果的平均值如表 2 所示。由图 4、表 2 中可以看出,在相同的催化条件下,CuY 的催化结果不尽相同。催化剂 CuY-AC、CuY-C、CuY-N、CuY-acac 上二甲醚(DME)的选择性依次降低,在 CuY-AC 上,DME 的选择性高达 25.6%,而在 CuY-acac 上,DME 的选择性只有 0.7%。文献[29-30]中报道,分子筛骨架外的 H<sup>+</sup> 是甲醇脱水生成 DMC 的催化活性中心。因此,Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 中的 Cu<sup>2+</sup> 与 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 的交换度最低,这也导致 CuY-AC 上的 STY<sub>DMC</sub> 不高的主要原因;而 Cu(acac)<sub>2</sub> 中的 Cu<sup>2+</sup> 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 的交换度最高,使得催化剂中的骨架外的 H<sup>+</sup> 含量最低,甲醇的转化率(X<sub>CH<sub>3</sub>OH</sub>)和 STY<sub>DMC</sub> 分别为 6.9% 和 267.3 mg/(g·h),其催化活性最佳还有另外一个原因,即 Engeldinger 等<sup>[31-32]</sup>曾报道 CuY 上的 Cu<sup>+</sup> 是活性中心,而 CuO<sub>x</sub> 物种促进 DMC 的生成。H<sub>2</sub>-TPR 表征结果表明,CuY-C 上的 Cu<sup>+</sup> 活性中心的含量高于 CuY-acac 和 CuY-N,但其催化活性反而低于二者,这正是由于 CuY-C 上不含有 CuO<sub>x</sub> 物种造成的。CuY-S 的催化活性最差最关键的原因即是其 Y 的

结构已经被破坏。



1—CuY-S;2—CuY-AC;3—CuY-C;4—CuY-N;5—CuY-acac

图 4 CuY 催化剂的催化性能

表 2 CuY 催化剂的催化性能

催化剂	STY <sub>DMC</sub> /[mg·(g·h) <sup>-1</sup> ]	甲醇转化率/%	选择性/%			
			DMC	DME	DMM	MF
CuY-acac	267.3	6.9	69.2	0.7	25.3	4.8
CuY-AC	22.6	0.9	44.1	25.6	30.3	0
CuY-N	137.4	3.8	63.8	1.5	33.6	1.1
CuY-C	75.3	1.8	74.5	5.1	20.4	0
CuY-S	1.3	0.06	38.4	38.2	23.4	0

## 3 结论

对于铜负载量相同的 CuY 催化剂,其铜源对其在甲醇氧化羰基化过程的催化活性有着重要的影响。在 CuY-S 上,铜物种以 Cu<sub>2</sub>O(SO<sub>4</sub>) 为主要存在状态,且 Y 的晶相结构完全被破坏,几乎没有催化活性。Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 中的 Cu<sup>2+</sup> 与 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 交换度较低,这不利于催化活性中心 Cu<sup>+</sup> 的形成,且未发生交换的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 在高温活化过程中分解生成了 H<sup>+</sup>,其促进了甲醇脱水生成二甲醚。在 CuY-C 上,活性中心 Cu<sup>+</sup> 的含量较高,但是由于催化剂中不含有改善催化活性的 CuO<sub>x</sub> 物种,导致催化活性不是很理想。以 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 和 Cu(acac)<sub>2</sub> 为铜源,Cu<sup>2+</sup> 与 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 交换度较高,有利于催化活性中心 Cu<sup>+</sup> 的形成,且催化剂上存在改善催化活性的 CuO<sub>x</sub> 物种,但是在高温活化过程中 Cu(acac)<sub>2</sub> 的分解产物更有利于 Cu<sup>2+</sup> 还原为 Cu<sup>+</sup>,因此,以 Cu(acac)<sub>2</sub> 为铜源制备的 CuY-acac 的催化活性最佳,STY<sub>DMC</sub> 达到 267.3 mg/(g·h)。

## 参考文献

- [1] Yan B, Huang S, Wang S, et al. Catalytic oxidative carbonylation over Cu<sub>2</sub>O nanoclusters supported on carbon materials: The role of the carbon support[J]. Chem Cat Chem, 2014, 6(9): 2671-2679.

- [2] Ono Y. Dimethyl carbonate for environmentally benign reactions [J]. *Catal Today*, 1997, 35(1-2): 15-25.
- [3] Šarić M, Davies B J V, Schjødt N C, *et al.* Catalyst design criteria and fundamental limitations in the electrochemical synthesis of dimethyl carbonate [J]. *Green Chem*, 2019, 21(22): 6200-6209.
- [4] Woo J M, Seo J Y, Kim H, *et al.* CuY zeolite catalysts prepared by ultrasonication-assisted ion-exchange for oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate [J]. *Ultrason Sonochem*, 2018, 44: 146-151.
- [5] Tundo P, Musolino M, Aricò F. The reactions of dimethyl carbonate and its derivatives [J]. *Green Chem*, 2018, 20(1): 28-85.
- [6] Zhang G, Yan J, Wang J, *et al.* Effect of carbon support on the catalytic performance of Cu-based nanoparticles for oxidative carbonylation of methanol [J]. *Appl Surf Sci*, 2018, 455: 696-704.
- [7] 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.
- [8] Keller N, Rebmann G, Keller V. Catalysts, mechanisms and industrial processes for the dimethylcarbonate synthesis [J]. *J Mol Catal A*, 2010, 317(1-2): 1-18.
- [9] Delledonne D, Rivetti F, Romano U. Developments in the production and application of dimethylcarbonate [J]. *Appl Catal A*, 2001, 221(1-2): 241-251.
- [10] Huang S, Yan B, Wang S, *et al.* Recent advances in dialkyl carbonates synthesis and applications [J]. *Chem Soc Rev*, 2015, 44(10): 3079-3116.
- [11] Ugo Romano R T, Marcello M M, Pierluigi R. Synthesis of dimethyl carbonate from methanol, carbon monoxide, and oxygen catalyzed by copper compounds [J]. *Ind Eng Chem Prod Res Dev*, 1980, 19(3): 396-403.
- [12] King S T. Oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate by solid-state ion-exchanged CuY catalysts [J]. *Catal Today*, 1997, 33(1-3): 173-182.
- [13] King S T. Reaction mechanism of oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate in Cu-Y zeolite [J]. *J Catal*, 1996, 161(2): 530-538.
- [14] Richter M, Fait M J G, Eckelt R, *et al.* Oxidative gas phase carbonylation of methanol to dimethyl carbonate over chloride-free Cu-impregnated zeolite Y catalysts at elevated pressure [J]. *Appl Catal B*, 2007, 73(3-4): 269-281.
- [15] Richter M, Fait M J G, Eckelt R, *et al.* Gas-phase carbonylation of methanol to dimethyl carbonate on chloride-free Cu-precipitated zeolite Y at normal pressure [J]. *J Catal*, 2007, 245(1): 11-24.
- [16] 王瑞玉, 李忠. CuNaY 分子筛的制备及其催化甲醇氧化羰基化 [J]. *燃料化学学报*, 2013, 41(11): 1361-1366.
- [17] 孟凡会, 秦瑶, 郑华艳, 等. Cu/AC 催化剂制备方法对气相甲醇氧化羰基化的影响 [J]. *太原理工大学学报*, 2013, 44(4): 409-413.
- [18] Huang S, Zhang J, Wang Y, *et al.* Insight into the tunable CuY catalyst for diethyl carbonate by oxycarbonylation: preparation methods and precursors [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2014, 53(14): 5838-5845.
- [19] 王玉春. 固相反应法制备完全无氯 CuY 催化剂及甲醇氧化羰基化催化性能研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2016.
- [20] Kefirov R, Penkova A, Hadjiivanov K, *et al.* Stabilization of Cu<sup>+</sup> ions in BEA zeolite: Study by FT-IR spectroscopy of adsorbed CO and TPR [J]. *Micropor Mesopor Mat*, 2008, 116(1-3): 180-187.
- [21] Kieger S, Delahay G, Coq B, *et al.* Selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia over Cu-FAU catalysts in oxygen-rich atmosphere [J]. *J Catal*, 1999, 183(2): 267-280.
- [22] Ribeiro M F, Silva J M, Brimaud S, *et al.* Improvement of toluene catalytic combustion by addition of cesium in copper exchanged zeolites [J]. *Appl Catal B*, 2007, 70(1-4): 384-392.
- [23] Song H, Wan X, Dai M, *et al.* Deep desulfurization of model gasoline by selective adsorption over Cu-Ce bimetal ion-exchanged Y zeolite [J]. *Fuel Process Technol*, 2013, 116: 52-62.
- [24] Afzal M, Yasmeen G, Saleem M, *et al.* Temperature-programmed reduction of metal-exchanged zeolite-a catalysts [J]. *J. Therm Anal Calorim*, 2000, 62(1): 277-284.
- [25] Tanane S, Matsumoto H. Activation process of CuY zeolite catalyst observed by TPR and EXAFS measurements [J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 1990, 63(1): 192-198.
- [26] Torre-Abreu C, Henriques C, Ribeiro F R, *et al.* Selective catalytic reduction of NO on copper-exchanged zeolites: The role of the structure of the zeolite in the nature of copper-active sites [J]. *Catal Today*, 1999, 54(4): 407-418.
- [27] Gang L, Van Grondelle J, Anderson B G, *et al.* Selective low temperature NH<sub>3</sub> oxidation to N<sub>2</sub> on copper-based catalysts [J]. *J Catal*, 1999, 186(1): 100-109.
- [28] Xu L, Shi C, Zhang Z, *et al.* Enhancement of low-temperature activity over Cu-exchanged zeolite beta from organotemplate-free synthesis for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> in exhaust gas streams [J]. *Micropor Mesopor Mat*, 2014, 200: 304-310.
- [29] Fei J H, Hou Z Y, Zhu B, *et al.* Synthesis of dimethyl ether (DME) on modified HY zeolite and modified HY zeolite-supported Cu-Mn-Zn catalysts [J]. *Phy Chem Chem Phys*, 2006, 304: 49-54.
- [30] Hassanpour S, Yaripour F, Taghizadeh M. Performance of modified H-ZSM-5 zeolite for dehydration of methanol to dimethyl ether [J]. *Fuel Process Technol*, 2010, 91(10): 1212-1221.
- [31] Engeldinger J, Richter M, Bentrup U. Mechanistic investigations on dimethyl carbonate formation by oxidative carbonylation of methanol over a CuY zeolite: an operando SSITKA/DRIFTS/MS study [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14(7): 2183-2191.
- [32] Engeldinger J, Domke C, Richter M, *et al.* Elucidating the role of Cu species in the oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate on CuY: An in situ spectroscopic and catalytic study [J]. *Appl Catal A*, 2010, 382(2): 303-311. ■