

Ca-Cu 催化剂对碳酸丙烯酯与 甲醇酯交换反应的活性研究

段亚文, 刘 昆*

(合肥工业大学化学与化工学院, 安徽 合肥 230009)

摘要:采用共沉淀法制备了一系列 Ca-Cu 双组分催化剂,通过 X 射线衍射、傅里叶红外光谱、X 射线光电子能谱、N₂ 吸附-脱附及热重量法等手段对催化剂的物理化学性质进行了系统表征。将所制备的 Ca-Cu 催化剂应用于碳酸丙烯酯(PC)与甲醇合成碳酸二甲酯(DMC)的酯交换反应中,考察其催化性能。结果表明,在 35℃、0.5 h、醇酯摩尔比为 12 的优化工艺条件下,与纯 CaO 催化剂 63.66% 的 DMC 产率相比,铜组分的引入显著提升了催化活性,使 DMC 产率提高至 73.39%;且经 4 次循环使用后,DMC 产率仍保持在 70% 以上。表征结果证实,Ca-Cu 催化剂比表面积的增大是其催化活性提升的关键影响因素。

关键词:Ca-Cu; 酯交换; 碳酸二甲酯; 产率提高; 比表面积

中图分类号:TQ225.5

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)10-0213-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.10.035

Study on the activity of Ca-Cu catalysts in the transesterification reaction of propylene carbonate with methanol

DUAN Ya-wen, LIU Kun*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: A series of Ca-Cu bimetallic catalysts were prepared via the co-precipitation method, and their physicochemical properties were systematically characterized using X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), N₂ adsorption-desorption, thermogravimetric analysis (TG), and other techniques. The prepared Ca-Cu catalysts were applied to the transesterification reaction of propylene carbonate (PC) with methanol for the synthesis of dimethyl carbonate (DMC), and their catalytic performance was evaluated. The results showed that under the optimized conditions of 35℃, 0.5 h, and a molar ratio of alcohol-to-ester of 12, the introduction of the copper component significantly enhanced the catalytic activity, achieving a DMC yield of 73.39%, compared to 63.66% for the pure CaO catalyst. Moreover, after four consecutive cycles, the DMC yield remained above 70%. Characterization results confirmed that the increase in the specific surface area of the Ca-Cu catalysts was the key factor contributing to the enhancement of their catalytic activity.

Key words: Ca-Cu; transesterification; dimethyl carbonate; increased yield; specific surface area

由于当前环境污染日益严重,人们对环境保护的意识日益增强,以及相关的政府法规,绿色化学合成受到了广泛关注^[1]。在“绿色化学”这一新兴交叉学科领域内,碳酸二甲酯(DMC)被普遍认定为典型的环境友好化学品,其在现代绿色化学工业的多个细分领域中均具备重要且广泛的应用价值^[2]。DMC 因其高氧含量、低毒性和良好的混合特性,可以替代甲基叔丁基醚(MTBE)作为辛烷值增强剂^[2],还可以用作甲基化和羰基化反应的原料和试剂^[2-3]。DMC 是合成碳酸甘油酯、聚氨酯、聚碳酸酯和有机化合物的重要原料^[3],也可以用作二次锂电池的电解液,因此 DMC 具有良好的应用前景。

围绕 DMC 的高效制备,各类生产技术路线已逐步发展成熟,现阶段主流的技术方案主要有甲醇的

氧化羰基化法^[4]、直接合成法^[5]、尿素醇解法^[6]和酯交换法^[7]。其中,碳酸丙烯酯(PC)与甲醇的酯交换法是一种具有良好前景的路线,该过程只会产生 1,2-丙二醇(PG)一种副产物且可用作尿素醇解合成 PC 的原料并实现循环。该路线具有安全性高、无腐蚀、收率高等优点^[8-9]。酯交换反应的关键在于合适有效的催化剂。均相催化剂甲醇钠虽展现出优异的催化活性,但其在反应体系中难以实现高效分离与循环回收,这一技术瓶颈限制了其工业化应用^[10]。因此,非均相催化剂成为当前研究的核心方向。非均相催化剂包括离子交换树脂^[11-12]、水滑石类催化剂^[13-14]、金属氧化物^[15-16]和负载型催化剂^[14]等。金属氧化物因其高活性和在连续加工过程中易回收的优点而被广泛研究。常见金属氧化物

收稿日期:2025-12-25;修回日期:2026-07-26

作者简介:段亚文(2001-),女,硕士生,研究方向为两步法合成碳酸二甲酯的催化剂,3083374698@qq.com;刘昆(1973-),男,博士,副教授,研究方向为酯交换催化剂和包膜肥料,通讯联系人,1615574659@qq.com。

如:CaO、MgO、BaO、ZnO 等^[15-16]。CaO 因其强碱性,在低温下由甲醇和 PC 合成 DMC 具有很高的催化活性,但由于钙在反应介质中的浸出,CaO 基催化剂的稳定性较差,所需反应物增多。与单金属氧化物相比,复合金属氧化物可以促进 CaO 的分散并增加金属的相互作用,提高其稳定性和催化活性^[17]。Wang 等^[17]在 CaO 中添加了 ZrO₂ 制备了 CaO-ZrO₂ 催化剂,反应转化率达到 60%,且反应 200 h 后没有观察到明显的活性损失,这是由于形成均匀的 CaO-ZrO₂ 固溶体,增加了碱性位点且有效提高了 CaO 的稳定性。Liao 等^[18]通过在 Ca-Al 前驱体中加入过渡金属(Mg,La,Y,Ce)进行改性,其中 Mg-CA 催化剂在 60℃ 时 DMC 收率最高为 53.3%。经过 10 次循环后,DMC 收率基本无变化,这是因为催化剂表面具有高强度的碱性位点和特殊相的形成保持了活性相的稳定性。Wei 等^[19]制备了 CaO/C 复合材料,CaO/C 的物理化学性质与纯 CaO 几乎相同,与 CaO 不同的是其具有特殊颗粒形貌使反应产率由 13% 提高到 41%,且可多次循环利用。

目前还没有关于 Ca-Cu 催化剂在酯交换反应的研究报道,为了获得高效的催化体系,采用共沉淀法为制备手段,成功合成了具有不同摩尔比例的 Ca-Cu 复合金属氧化物催化剂。该催化剂被进一步用于催化甲醇与碳酸丙烯酯(PC)的可逆酯交换反应,催化产率和循环性均优于纯 CaO,在低温短时间实现了碳酸二甲酯(DMC)的高效制备,并根据一系列表征研究了催化剂的物理化学性质,探究了其与催化剂高活性和稳定性的关系。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

碳酸丙烯酯(99%)购自上海阿拉丁生化科技有限公司;四水合硝酸钙(99%)、三水合硝酸铜(99%)、甲醇(分析纯)、无水碳酸钠(分析纯)、氢氧化钠(32%)、甲苯(分析纯)均购自国药集团化学试剂有限公司。

催化剂的产率测试在 GC-2014 型气相色谱仪(日本岛津公司)上进行;X 射线衍射表征在 PANalytical X-Pert PRO MPD 型固定靶 X 射线衍射仪(荷兰帕纳科公司)上进行测定;傅里叶红外光谱采用 Nicolet 67 型红外光谱仪(美国 Thermo Nicolet 公司)进行测试;X 射线光电能谱在 ESCALAB 250XI 型 X-射线光电能谱仪(美国 Thermo Nicolet 公司)上进行;N₂ 的吸附-脱附测试在 Autosorb-IQ3 型气体吸

附仪(美国康塔公司)上测试;热重分析在 TGA8000 热重分析仪(美国 PE 公司)进行分析。

1.2 催化剂制备

在 50 mL 去离子水中溶解相应摩尔比的 Ca(NO₃)₂ 和 Cu(NO₃)₂,形成金属盐溶液 A,同时配制 NaOH 和 Na₂CO₃ 摩尔比为 1:1 的溶液 B。室温下将溶液 B 逐滴加入溶液 A 中并不断搅拌,滴加完成后将混合溶液在 50℃ 下老化 5 h,老化完成后过滤洗涤至中性,80℃ 下干燥 24 h,之后在马弗炉中以 2℃/min 的速率升温至 800℃ 持续焙烧 4 h 得到钙铜复合氧化物催化剂,催化剂制备完成后密封保存在真空干燥箱中。按照催化剂中 Ca/Cu 摩尔比分别为 3:7、5:5、7:3、9:1,将不同的催化剂记为 3Ca7Cu、5Ca5Cu、7Ca3Cu、9Ca1Cu。

1.3 催化剂性能测试

碳酸丙烯酯与甲醇的酯交换反应在 100 mL 厚壁耐压管进行。反应结束后,通过离心分离出催化剂,取剩余的上层澄清液体进行气相色谱分析产率,采用 FID-2014 氢焰离子化检测器;进样口温度为 250℃,检测器温度 260℃,柱温设置采用程序升温在 50℃ 保持 4 min,20℃/min 升温至 240℃ 保持 4 min。利用内标法计算反应产率,计算方法如式(1)、(2)所示。

$$Y_{\text{DMC}} = (n_{\text{DMC}}/n_{\text{PC},0}) \times 100\% \quad (1)$$

$$C_{\text{PC}} = [(n_{\text{PC},0} - n_{\text{PC}})/n_{\text{PC},0}] \times 100\% \quad (2)$$

式中, Y_{DMC} 为碳酸二甲酯的产率,%; C_{PC} 为碳酸丙烯酯的转化率,%; n_{DMC} 为碳酸二甲酯的生成摩尔量,mol; $n_{\text{PC},0}$ 和 n_{PC} 为碳酸丙烯酯反应前后的摩尔量,mol。

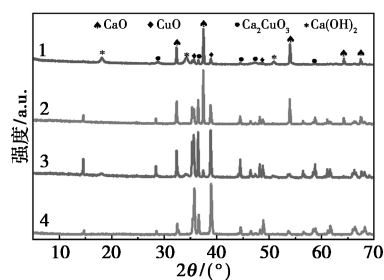
2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 X 射线衍射(XRD)表征

图 1 为不同钙铜比催化剂的 XRD 图。在 $2\theta = 35.5^\circ$ 、 38.8° 、 48.7° 出现了 CuO(JCPDS 48—1548)的衍射特征峰,在 $2\theta = 14.5^\circ$ 、 28.3° 、 36.4° 、 44.5° 、 58.7° 的特征衍射峰属于 Ca₂CuO₃(JCPDS 48—1478)相。所有催化剂在 $2\theta = 32.3^\circ$ 、 37.5° 、 53.9° 、 64.3° 和 67.4° 出现的特征衍射峰对应于 CaO(JCPDS 75—0624)的(111)、(200)、(220)、(311)和(222)晶面,证明了所有催化剂均存在 CaO 相。随着 Ca 含量的增加,CuO 和 Ca₂CuO₃ 相的衍射特征峰不断减弱,CaO 的特征衍射峰逐渐增强,说明催化剂内形成了 CaO 物相。9Ca1Cu 催化剂的 CaO 的特征衍射峰最强,且

Ca_2CuO_3 相均匀分散。

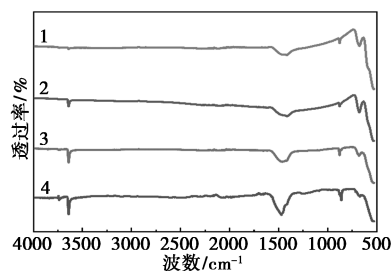


1—9Ca1Cu; 2—7Ca3Cu; 3—5Ca5Cu; 4—3Ca7Cu

图1 Ca-Cu 催化剂的 XRD 谱图

2.1.2 FT-IR 表征

图2为不同钙铜比催化剂的傅里叶变换红外光谱图。不同钙铜比催化剂在 $3\,645\text{ cm}^{-1}$ 处的尖锐吸收峰与 CaO 的红外吸收峰一致,且随着 Cu 掺杂量的增多在 $3\,645\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰峰强度逐渐下降,这可能是由于更多的 Ca 和 Cu 形成了复合金属氧化物。在 $1\,410\sim 1\,480\text{ cm}^{-1}$ 的宽带吸收峰和 873 cm^{-1} 的吸收峰属于碳酸盐基团的 $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动,这可能由于 CaO 作为催化剂中的活性组分,易与空气中的 CO_2 发生反应生成 CaCO_3 ,进而在红外光谱中呈现出上述特征峰。随着 Cu 含量的增加,在 $1\,469\text{ cm}^{-1}$ 和 873 cm^{-1} 的吸收峰强度下降,表明催化剂上的 CaCO_3 含量减少,有利于提高催化剂的稳定性。在 670 cm^{-1} 波数附近的吸收峰属于 $\text{Cu}-\text{O}$ 金属骨架的伸缩振动峰,随着钙的增加峰强度逐渐下降,进一步证明了催化剂是以金属氧化物和复合金属氧化物存在的^[20],与 XRD 图结果一致。



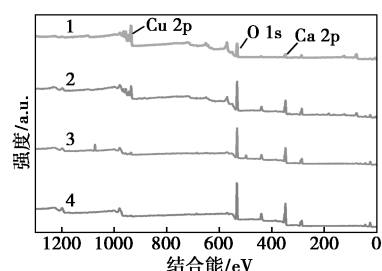
1—3Ca7Cu; 2—5Ca5Cu; 3—7Ca3Cu; 4—9Ca1Cu

图2 Ca-Cu 催化剂的红外光谱图

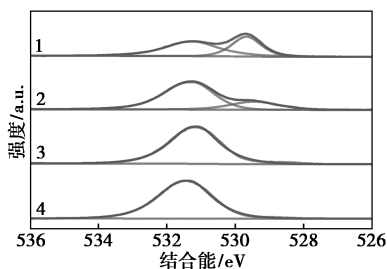
2.1.3 XPS 表征

采用 X 射线光电子能谱(XPS)表征技术,研究了不同钙铜比催化剂表面活性组分及价态,如图3所示。 $\text{Ca } 2\text{p}$ 谱图在 346.8 eV 和 350.2 eV 附近存在 $\text{Ca } 2\text{p}_{3/2}$ 和 $\text{Ca } 2\text{p}_{1/2}$ 两个结合峰,且双峰间距约为 3.4 eV ,上述峰位与峰间距符合 CaO 中 Ca^{2+} 的标准参考范围,证明催化剂中 Ca 以 Ca^{2+} 形式存在。在

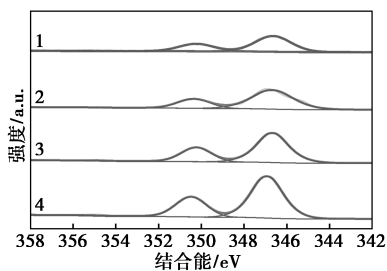
Cu 的 XPS 谱图中所有催化剂的 $\text{Cu } 2\text{p}$ 轨道在 $930.4\sim 937.2\text{ eV}$ 和 $950\sim 956\text{ eV}$ 处均出现 2 个主峰,分别对应 $\text{Cu } 2\text{p}_{3/2}$ 和 $\text{Cu } 2\text{p}_{1/2}$ 轨道。同时 $\text{Cu } 2\text{p}$ 轨道在 941.1 、 943.8 、 962.2 eV 处存在的卫星峰是 CuO 的标志性特征,这是过渡金属 3d 轨道和 $\text{O } 2\text{p}$ 轨道的电荷转移所导致的^[21],这证明催化剂内存在 CuO 相,这与 XRD 结果一致。在 $\text{O } 1\text{s}$ 谱图中约 529.6 eV 处的峰属于晶格氧,在 $530.6\sim 531.2\text{ eV}$ 处的峰属于氧空位,随着钙的增加,催化剂表面的氧空位逐渐增加,有利于甲醇的活化,促进反应向正向进行^[22]。



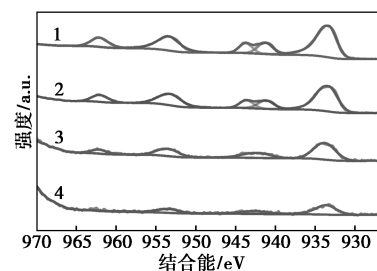
(a) 全谱图



(b) O 1s



(c) Ca 2p



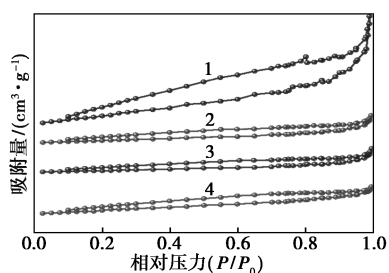
(d) Cu 2p

1—3Ca7Cu; 2—5Ca5Cu; 3—7Ca3Cu; 4—9Ca1Cu

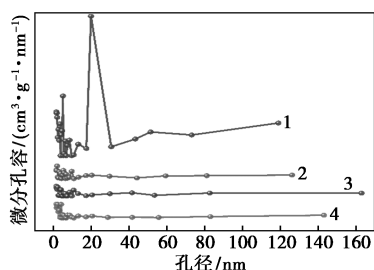
图3 Ca-Cu 催化剂的 XPS 谱图

2.1.4 氮气的吸附-脱附表征

图 4(a)、(b)分别为催化剂的 N_2 吸附-脱附曲线和孔径分布图。催化剂的比表面积和孔径分布运用 BET 和 BJH 模型计算得到,结果如表 1 所示。所有催化剂的 N_2 吸附-脱附曲线均符合 IUPAC 分类标准中的 II 型,说明催化剂具有大孔结构^[23]。表 1 列出了催化剂的具体结构参数,随着钙含量的增加,催化剂的比表面积由 $8.71 \text{ m}^2/\text{g}$ 增加至 $31.64 \text{ m}^2/\text{g}$,平均孔体积由 $1.5 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{g}/\text{cm}^3/\text{g}$ 增大至 $9.1 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{g}$,平均孔径变化较小均在 3.41 nm 附近。其中 $9\text{Ca}1\text{Cu}$ 催化剂具有最大的比表面积和孔体积,在催化反应中,比表面积至关重要,反应物可接触的面积越大,所暴露的活性位点越多,越有利于反应^[24]。



(a) N_2 吸附-解吸等温线



(b) 孔径分布

1— $9\text{Ca}1\text{Cu}$; 2— $7\text{Ca}3\text{Cu}$; 3— $5\text{Ca}5\text{Cu}$; 4— $3\text{Ca}7\text{Cu}$

图 4 $\text{Ca}-\text{Cu}$ 催化剂的 N_2 吸附-解吸等温线和孔径分布图

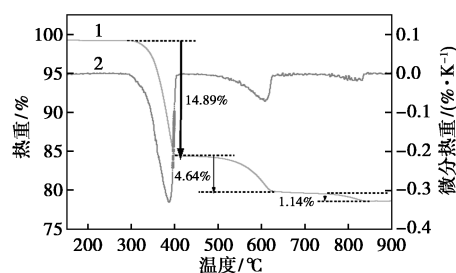
表 1 $\text{Ca}-\text{Cu}$ 催化剂的织构参数

催化剂	BET 比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm
$9\text{Ca}1\text{Cu}$	31.64	9.1×10^{-2}	3.41
$7\text{Ca}3\text{Cu}$	6.32	1.6×10^{-2}	4.31
$5\text{Ca}5\text{Cu}$	5.85	1.5×10^{-2}	3.41
$3\text{Ca}7\text{Cu}$	8.71	1.5×10^{-2}	3.41

2.1.5 TG 表征

$9\text{Ca}1\text{Cu}$ 催化剂热重-微分热重分析 (TGA-DTG) 数据如图 5 所示。 $9\text{Ca}1\text{Cu}$ 催化剂存在 3 种主

要的重量损失。第 1 种重量损失发生在 $300 \sim 386^\circ\text{C}$ 范围内,重量损失最大达到 14.89%,这可能是由于 CuCO_3 分解成 CuO 造成的。第 2 种质量损失发生在 $450 \sim 610^\circ\text{C}$ 范围内,重量损失为 4.64%,这可能是由于催化剂吸水形成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的分解造成的。第 3 种质量损失发生在 $748 \sim 848^\circ\text{C}$ 范围内,质量损失较小,可能是由于 CaCO_3 分解成 CaO 造成的。从 TGA 图中可以看出催化剂热损失较小,说明制备的 $9\text{Ca}1\text{Cu}$ 催化剂具有较好的热稳定性。



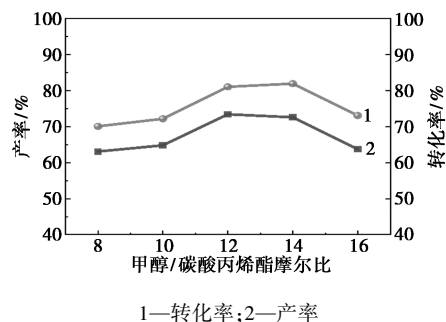
1—热重曲线; 2—微分热重曲线

图 5 $9\text{Ca}1\text{Cu}$ 催化剂的热重曲线

2.2 催化剂活性评价

2.2.1 反应摩尔比对反应的影响

在催化剂 $9\text{Ca}1\text{Cu}$ 用量为 3% PC、温度为 35°C 下反应 0.5 h,探讨了甲醇/PC 摩尔比对酯交换反应活性的影响如图 6 所示。从图 6 可以看出,当甲醇/PC 摩尔比为 8 时,DMC 的产率和 PC 的转化率分别只有 63.04% 和 70.05%。当甲醇/PC 的摩尔比逐渐增加到 12 时,DMC 的产率和 PC 的转化率分别达到最高分别为 73.39% 和 81.04%。这是由于甲醇/PC 的摩尔比较低时,酯交换反应中的副产物会增加,从而 DMC 产率和 PC 转化率都较低。当进一步增加甲醇/PC 的摩尔比时过量的甲醇会阻碍催化剂与 PC 接触从而降低催化活性。因此选用适当的甲醇/PC 摩尔比进行反应,可获得较高的 DMC 产率且能降低反应成本。



1—转化率; 2—产率

图 6 甲醇/PC 摩尔比对酯交换反应活性的影响

2.2.2 催化剂用量对反应的影响

催化剂用量对酯交换反应活性的影响如图 7 所

示。催化剂的添加量从 1% PC 增加到 3% PC 时,DMC 收率和 PC 转化率逐渐升高,这是由于催化剂含量较低时,反应体系中活性位点数量较少,催化活性较低。随着催化剂质量的增加,体系中活性位点数量逐渐增加,更容易吸附反应物有利于反应进行,因此反应活性大大提高。当催化剂质量达到 3% PC 时,达到最大的 DMC 收率(73.39%)和 PC 转化率(81.04%),进一步增加催化剂质量至 5% PC 时,PC 的转化率和 DMC 收率变化较小,这是因为催化剂用量过大时,催化剂表面吸附反应物的速率已足够大,不再影响反应活性,且较多量的催化剂加入会导致成本增加,综合考虑经济性和反应活性,选择最佳的催化剂用量为 3% PC。

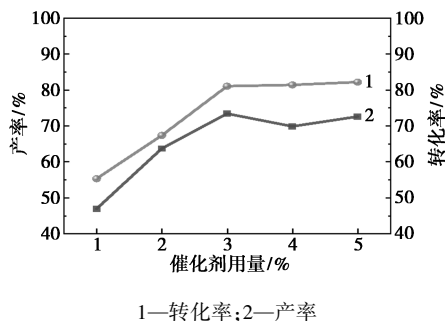


图 7 9Ca1Cu 用量对酯交换反应活性的影响

2.2.3 反应温度对反应的影响

在相同的反应条件下,反应温度对酯交换活性的影响如图 8 所示。由于酯交换反应受热力学控制,由图 8 可以看出在 25~65℃ 范围内,反应活性随着温度的升高先增加后降低,在 25℃ 时 DMC 产率只有 57.21%,当反应温度升高到 35℃ 时,达到 DMC 的最大收率(73.39%)。当温度较低时,分子之间的碰撞降低,导致产率较低,随着反应温度的升高,反应势垒逐渐达到,活性位点与反应物分子之间的碰撞加剧,催化效果增强。在 35℃ 达到最优,超过此温度后,由于副反应加剧抑制了 DMC 的生成,导致 DMC 收率随着反应温度的升高而降低。因此选择 35℃ 作为反应的最佳温度。

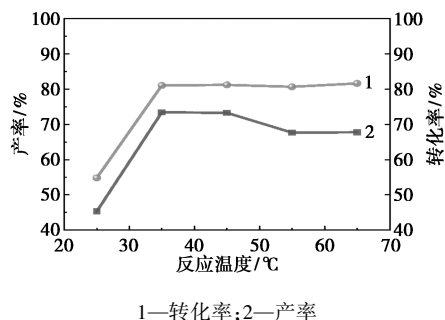


图 8 反应温度对酯交换反应活性的影响

2.2.4 反应时间对反应的影响

研究了反应时间范围为 0.5~2.5 h 对碳酸二甲酯合成的影响,结果如图 9 所示。由图 9 可知,随着反应时间的延长,DMC 的产率和 PC 的转化率变化较小分别保持在 73% 和 80% 左右,表明反应时间对 DMC 的产率和 PC 的转化率的影响很小,这可能是因为 0.5 h 时反应已经达到热力学平衡,延长反应时间并不影响 DMC 收率。因此为了节约实验成本,选用 0.5 h 为反应的最佳时间。

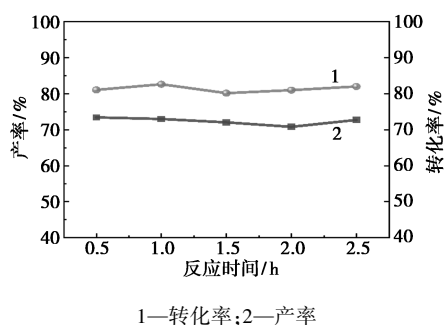


图 9 反应时间对酯交换反应活性的影响

2.2.5 催化剂循环性能

催化剂 9Ca1Cu 在最优反应条件下进行了循环性能测试,结果如图 10 所示。每次反应循环后通过离心回收催化剂,并用甲醇洗涤几次后将其在 110℃ 下干燥 24 h,并在 800℃ 下煅烧用于下次循环反应。由图可知,连续 4 次循环测试后 DMC 产率从 73.39% 下降为 70.08%,PC 转化率从 81.04% 下降为 73.21%,尽管 DMC 产率和 PC 转化率略有下降,但均大于 70%。催化剂活性的略有下降可能是由于每次循环反应后有机物的吸附增多和活性位点数量的减少,导致催化剂活性的略有降低^[25]。从整体来看,催化剂 9Ca1Cu 经过 4 次循环实验后仍保持较高的 DMC 产率,具有较好的循环稳定性。

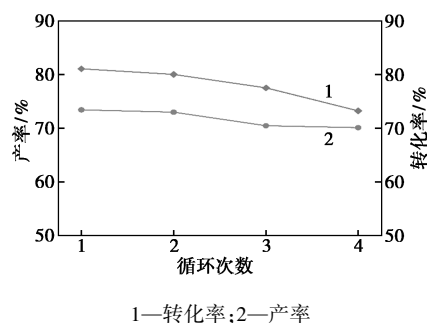


图 10 催化剂循环性能测试

3 结论

本研究通过共沉淀法制备了不同钙铜比的催化

剂用于甲醇和碳酸丙烯酯制备碳酸二甲酯的反应。各项表征表明催化剂的酯交换性能与催化剂的比表面积有关,9Ca1Cu 催化剂与其他摩尔比的催化剂相比具有较大的比表面积和平均孔径,有利于酯交换反应向正向进行,因而表现出优异的活性。在最佳反应条件甲醇/碳酸丙烯酯摩尔比为 12、催化剂用量 3%、反应温度 35℃、反应时间 0.5 h 下,DMC 产率达到 73.39%,且经过 4 次循环实验后产率达到 70.1%,优于 CaO 的催化产率和循环性能,且具有成本低廉和反应条件温和的优点。

参考文献

- [1] Ruslan N A A, Kan S Y, Hamzah A S, *et al.* Natural food additives as green catalysts in organic synthesis: A review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2021, 19(4): 3359–3380.
- [2] Keller N, Rebmann G, Keller V. Catalysts, mechanisms and industrial processes for the dimethylcarbonate synthesis[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2010, 317(1/2): 1–18.
- [3] 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.
- [4] Romano U, Tesel R, Mauri M M, *et al.* Synthesis of dimethyl carbonate from methanol, carbon monoxide, and oxygen catalyzed by copper compounds[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 1980, 19(3): 396–403.
- [5] Tomishige K, Sakaihorii 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.
- [6] Wu X, Kang M, Zhao N, *et al.* Dimethyl carbonate synthesis over ZnO-CaO bi-functional catalysts[J]. *Catalysis Communications*, 2014, 46: 46–50.
- [7] Wang H, Wang M, Zhao N, *et al.* CaO-ZrO₂ solid solution: A highly stable catalyst for the synthesis of dimethyl carbonate from propylene carbonate and methanol[J]. *Catalysis Letters*, 2005, 105(3): 253–257.
- [8] Unnikrishnan P, Srinivas D. Calcined, rare earth modified hydrotalcite as a solid, reusable catalyst for dimethyl carbonate synthesis[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(18): 6356–6363.
- [9] Dai Y M, Chen K T, Chen C C. Study of the microwave lipid extraction from microalgae for biodiesel production[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 250: 267–273.
- [10] Williams D B G, Sibiya M S, van Heerden P S, *et al.* Verkade super base-catalysed transesterification of propylene carbonate with methanol to co-produce dimethyl carbonate and propylene glycol[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2009, 304(1/2): 147–152.
- [11] Pyrlik A, Hoelderich W F, Müller K, *et al.* Dimethyl carbonate via transesterification of propylene carbonate with methanol over ion exchange resins[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 125: 486–491.
- [12] Dhuri S M, Mahajani V V. Studies in transesterification of ethylene carbonate to dimethyl carbonate over Amberlyst A-21 catalyst[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2006, 81(1): 62–69.
- [13] Evans D G, Duan X. Preparation of layered double hydroxides and their applications as additives in polymers, as precursors to magnetic materials and in biology and medicine[J]. *Chemical Communications*, 2006, (5): 485–496.
- [14] Murugan C, Bajaj H C, Jasra R V. Transesterification of propylene carbonate by methanol using KF/Al₂O₃ as an efficient base catalyst[J]. *Catalysis Letters*, 2010, 137(3): 224–231.
- [15] Song Z W, Jin X, Hu Y F, *et al.* Intriguing catalyst (CaO) pretreatment effects and mechanistic insights during propylene carbonate transesterification with methanol[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(6): 4718–4729.
- [16] Bhanage B M, Fujita S, Ikushima Y, *et al.* Synthesis of dimethyl carbonate and glycols from carbon dioxide, epoxides, and methanol using heterogeneous basic metal oxide catalysts with high activity and selectivity[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 219(1/2): 259–266.
- [17] Wang H, Wang M, Liu S, *et al.* Influence of preparation methods on the structure and performance of CaO-ZrO₂ catalyst for the synthesis of dimethyl carbonate via transesterification[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006, 258(1/2): 308–312.
- [18] Liao Y, Li F, Dai X, *et al.* Solid base catalysts derived from Ca-M-Al (M = Mg, La, Ce, Y) layered double hydroxides for dimethyl carbonate synthesis by transesterification of methanol with propylene carbonate[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2017, 38(11): 1860–1869.
- [19] Wei T, Wang M, Wei W, *et al.* Synthesis of dimethyl carbonate by transesterification over CaO/carbon composites[J]. *Green Chemistry*, 2003, 5(3): 343–346.
- [20] 陈美娟, 杨金海, 赵宁, 等. 过渡金属助剂改性 Ca-Zr 催化剂上甲醇与碳酸丙烯酯反应制备碳酸二甲酯[J]. *燃料化学学报(中英文)*, 2023, 51(6): 804–811.
- [21] Han H, Ye X, Yao J, *et al.* K-doped CuO/ZnO with dual active centers of synergism for highly efficient dimethyl carbonate synthesis[J]. *AIChE Journal*, 2023, 69(10): e18158.
- [22] 郭炯, 杨金海, 史依琳, 等. 钙铈基催化剂上碳酸丙烯酯和甲醇制备碳酸二甲酯的研究[J]. *燃料化学学报(中英文)*, 2024, 52(4): 545–552.
- [23] Thommes M, Kaneko K, Neimark A V, *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2015, 87(9/10): 1051–1069.
- [24] 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.
- [25] Huo L, Wang T, Pu Y, *et al.* Effect of cobalt doping on the stability of CaO-based catalysts for dimethyl carbonate synthesis via the transesterification of propylene carbonate with methanol[J]. *Chemistry Select*, 2021, 6(38): 10226–10237. ■