

二氧化碳合成碳酸二甲酯催化剂的研究进展

赵云鹏^{1,2}, 荆涛^{1,2}, 贾丽华², 孙德智^{1,3}, 郑钟植^{1,4}

- (1. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090;
2. 齐齐哈尔大学化学与化学工程学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006;
3. 北京林业大学环境科学与工程学院, 北京 100083;
4. 浦项工科大学环境工程学院, 韩国 庆尚北浦项 790-784)

摘要: 碳酸二甲酯是一种用途广泛的环境友好有机合成中间体, 利用 CO₂ 合成碳酸二甲酯能有效利用 CO₂ 资源, 在环境保护和绿色合成化学方面具有重要的意义。综述了利用 CO₂ 合成碳酸二甲酯有机金属催化剂、氧化物催化剂、碱催化剂、负载型金属催化剂、醋酸盐催化剂及催化反应机理的研究进展, 并展望了未来的发展方向。

关键词: 二氧化碳; 碳酸二甲酯; 甲醇; 催化剂

中图分类号: O643.3; TQ225.5

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)05-0016-05

Progress in catalysts for synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide

ZHAO Yun-peng^{1,2}, JING Tao^{1,2}, JIA Li-hua², SUN De-zhi^{1,3}, CHUNG Jong-Shik^{1,4}

- (1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China;
2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China;
3. College of Environmental Science and Engineering, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China;
4. School of Environmental Engineering, POSTECH, Pohang 790784, South Korea)

Abstract: Dimethyl carbonate is a versatile environmentally benign organic synthesis intermediate. The synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide can availably utilize carbon dioxide resource and has great significance in the fields of environmental protection and green synthetic chemistry. The progress in various catalysts and catalytic mechanisms for synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide is reviewed, including organometallic catalyst, oxide catalyst, base catalyst, supported metallic catalyst and acetate catalyst. Future development directions are also proposed.

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

碳酸二甲酯 (dimethyl carbonate, DMC) 是近年来受到广泛关注的一种用途广泛的环境友好型有机合成中间体, 广泛应用于合成聚碳酸酯、异氰酸酯、氨基甲酸酯、芳香碳酸酯等重要的化工产品^[1-8]。研究和开发能够使 CO₂ 有效活化的催化剂, 提高 DMC 的选择性和产率是利用 CO₂ 为原料合成碳酸二甲酯的技术关键。目前, 研究的催化剂主要集中在有机金属催化剂、氧化物催化剂、碱催化剂、负载型金属催化剂以及醋酸盐催化剂等。本文主要对利用 CO₂ 为原料合成碳酸二甲酯的催化剂及在催化反应机理方面的研究进展情况进行了综述, 并对未来的发展方向进行了展望。

1 有机金属催化剂

有机金属催化剂中研究较多的是有机锡烷氧基化合物^[9-10], 一般认为, CO₂ 与烷氧基化合物通过

插入反应使之活化, 形成的活性中间体进一步与甲醇作用生成 DMC, 且催化剂得到循环利用。

Choi 等^[11] 研究了在 Bu₂SnO 催化剂和 [Ph₂NH₂]OTf 助剂作用下, CO₂ 和 CH₃OH、2,2-二甲氧基丙烷合成 DMC 反应, 没有加入 [Ph₂NH₂]OTf 助剂时, 在反应压力 30 MPa、反应温度 180℃、反应时间 24 h、甲醇 100 mmol、2,2-二甲氧基丙烷 50 mmol、Bu₂SnO 催化剂 2 mmol 的条件下, DMC 的产率为 17%。在相同条件下, 加入 0.2 mmol [Ph₂NH₂]OTf 助剂, DMC 的产率显著提高, 达到 40%。研究表明, 在 Bu₂SnO 催化剂中, 分别加入如 H₂SO₄、HCl、H₃PO₄ 等助剂对 DMC 合成没有起到促进作用。

Sakakura 等^[12] 研究了在 Bu₂Sn(OMe)₂ 催化剂作用下, CO₂ 和 CH₃OH 直接合成 DMC 的反应。DMC 的产量受到化学反应热力学和反应生成的

收稿日期: 2011-01-06

基金项目: 齐齐哈尔市科技计划工业攻关重点项目 (GYGG-09010); 齐齐哈尔大学青年教师科研启动支持计划重点项目 (2010k-Z08)

作者简介: 赵云鹏 (1973-), 男, 博士生, 副教授, 主要从事环境与化学工程的研究, zhypp@163.com; 孙德智 (1960-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事环境工程的研究, 通讯联系人, sundezi@bjfu.edu.cn。

H₂O 而引起催化剂活性降低 2 个方面因素的影响,加入乙缩醛,随着反应时间的增加,DMC 产量稳定增加,说明加入乙缩醛能够有效地克服化学反应热力学的限制。另一方面,CO₂ 压力对催化剂活性和选择性有重要的影响,在较高的 CO₂ 压力下,DMC 的产量和选择性都得到了改善。提出的反应机理如图 1, R₂Sn(OMe)₂ (1) 含有桥式甲氧基双核结构, CO₂ 仅插入在 1 中非桥式甲氧基上形成碳酸盐的复合物 2。2 热分解生成一定量的 DMC 和 (R₂SnO)_n 中间体。另一方面,在 N₂ 环境即使室温情况下,2 容易失去 CO₂ 重新形成 1。另外,1 和 2 之间的平衡是通过在较高温度下 CO₂ 的直接脱除实现的。因此,在反应温度 180℃、高压下,产生相应浓度的 2。乙缩醛的作用是脱出系统中的水而不是作为催化循环中的反应物。(R₂SnO)_n 中间体与甲醇作用生成 1,完成催化剂循环的过程。

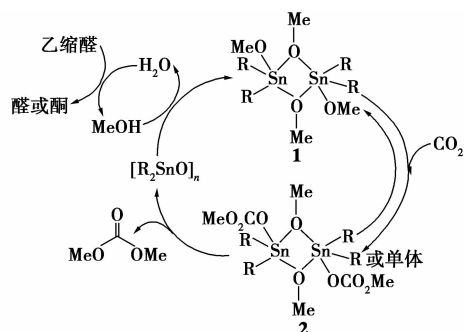


图 1 Bu₂Sn(OMe)₂ 为催化剂合成 DMC 的反应机理

Fan 等^[13]研究了 (MeO)₂ClSi(CH₂)₃SnCl₃ 有机锡化合物负载在经过 HCl-EtOH 溶液萃取脱除了表面活性剂的 SBA-15 分子筛上(记为 Sn/SBA-15_{HCl-EtOH} 催化剂),用于 CO₂ 和 CH₃OH 直接合成 DMC 反应。在催化剂 0.1 g (Sn 质量分数为 9.08%)、甲醇 20 mL、CO₂ 压力 18.2 MPa、反应温度 180℃、反应时间 10 h 的条件下,DMC 产量为 0.41 mol/Sn (mol)。研究表明,负载在 SBA-15_{HCl-EtOH} 的有机 Sn 催化剂性能优于其负载在 SBA-16_{HCl-EtOH} 上。

2 氧化物催化剂

氧化物催化剂研究较多的是 CeO₂、ZrO₂ 以及 CeO₂-ZrO₂ 复合氧化物,还有 MgO、磷酸改性 V₂O₅ 催化剂等用于合成 DMC 反应,DMC 的选择性普遍较好。

Yoshida 等^[14]研究了 CO₂ 和 CH₃OH 直接合成

DMC 反应 CeO₂ 催化剂的催化性能。CeO₂ 催化剂的比表面积随焙烧温度的升高而降低,焙烧温度在 873 K 以及更高温度时,生成 DMC 的量几乎与催化剂表面积成正比。然而,在焙烧温度 673 K 时,CeO₂ 催化剂显示出比预期表面积低的活性。从催化剂的表征结果看,在焙烧温度 673 K 时,CeO₂ 催化剂含有相当数量的无定形相。相反,焙烧温度在 873 K 及更高温度时,催化剂无定形相的比率降低,这说明稳定的微晶表面具有反应活性的作用。在 CH₃OH 和 CO₂ 配比为 192 mmol: 200 mmol,焙烧温度 873 K,CeO₂ 催化剂 100 mg,反应温度 403 K,反应时间 4 h 的条件下,DMC 的产量为 0.71 mmol。

Tomishige 等^[15]研究了 CO₂ 和 CH₃OH 直接合成 DMC 反应 ZrO₂ 催化剂的催化性能,在反应初始压力为 5 MPa,CH₃OH 和 CO₂ 配比为 82 mmol: 250 mmol,反应温度 443 K,ZrO₂ 催化剂 0.04 g,反应时间 16 h 的条件下,DMC 的产量达到 0.42 mmol。

Tomishige 等^[16]研究了以 CeO₂-ZrO₂ 为催化剂,CO₂ 和 CH₃OH 直接合成 DMC 的反应。研究表明,由于生成 DMC 的量受到化学反应平衡的限制,CH₃OH 的转化率非常低,为了脱除反应体系中生成的水,利用 2,2-二甲氧丙烷(DMP)和水反应以达到脱水目的。加入合成 DMC 反应体系中的 DMP 能够非常有效地提高 CH₃OH 的转化率,但较大量地加入 DMP 是不适合的,主要是由于 DMC 的生成速率降低且生成副产物二甲醚。在反应压力 6 MPa,反应温度 383 K,CH₃OH 和 CO₂ 配比为 192 mmol: 200 mmol,催化剂 CeO₂-ZrO₂ [n(Ce)/n(Ce+Zr) = 0.2] 为 0.5 g,焙烧温度 1 273 K,反应时间 16 h 的条件下,DMC 的产量为 0.78 mmol;在其他条件不变,加入 30 mmol 的 DMP,反应时间 140 h,DMC 的产量达到 6.9 mmol。

Bhanage 等^[17]研究了以 MgO 为催化剂,环氧化合物、CO₂ 和 CH₃OH 二步法合成 DMC。第一步是环氧乙烷或环氧丙烷与 CO₂ 反应生成相应的环状碳酸酯,第二步是环状碳酸酯与 CH₃OH 进行酯交换反应生成 DMC。实验表明,MgO 对这 2 步反应均有催化活性和选择性,在环氧乙烷 29.2 mmol、CO₂ 压力 8 MPa、MgO 催化剂 1 g、反应温度 150℃、反应时间 15 h 的条件下,第一步反应生成环状碳酸酯的选择性为 64.0%,产率为 52.4%;环状碳酸酯与 CH₃OH 配比为 2 mmol: 25 mmol、CH₃OH 用量为 200 mmol、CO₂ 压力 8 MPa、MgO 催化剂 0.5 g、反应温度 150℃、反应时间 4 h 的条件下,第二步反应生成

DMC 的选择性达到 100%, 产率为 66.1%。采用环氧乙烷、CO₂ 和 CH₃OH 一步法合成 DMC, 在 CO₂ 压力 8 MPa、甲醇 200 mmol、环氧乙烷 62 mmol、MgO 催化剂 0.5 g、反应温度 150℃、反应时间 15 h 的条件下, DMC 的选择性仅为 28.0%, 其他副产物的选择性较高。可见, 二步法比一步法合成 DMC 效果好。

Wu 等^[18]研究了磷酸改性的五氧化二钒催化剂用于 CO₂ 和 CH₃OH 直接合成 DMC 反应的催化性能。在反应压力 0.6 MPa、反应温度 413 K、CH₃OH/CO₂ 配比为 500 mmol/250 mmol、催化剂 H₃PO₄/V₂O₅ 为 0.5 g 的条件下, 在低 P/V 摩尔比时, DMC 的产率和选择性、CH₃OH 的转化率都随着 H₃PO₄ 含量的增加而增大, 当 P/V 摩尔比为 0.20 时, DMC 的产量和选择性达到最大, 分别为 4.50 mmol 和 92.12%, CH₃OH 的转化率为 1.954%。

3 碱催化剂

碱催化剂主要包括碱金属氢氧化物、碳酸盐、甲醇钾等, 目前对碱金属钠、钾的研究较多。研究发现在 CH₃I、离子液体的氛围中可改善碱催化剂性能。

Li 等^[19]研究了 KOH/4A 分子筛催化剂作用下, 由环氧丙烷和 CO₂ 合成的碳酸丙烯酯再与甲醇进行酯交换反应生成 DMC。在反应温度 453 K、CO₂ 初始反应压力 3 MPa、反应时间 6 h、催化剂 5 g、环氧丙烷为 58.1 mL、CH₃OH 为 50 mL 的优化条件下, DMC 的产率达到 16.8%。研究表明, 以 4A 分子筛分别负载 KOH、NaOH、KNO₃、K₂CO₃ 催化剂中, KOH/4A 分子筛催化性能是最好的。

Fujita 等^[20]研究了以介孔蒙脱石负载 NaOH 固体碱催化剂作用下, 环氧丙烷、CO₂ 和 CH₃OH 一步合成 DMC 的反应, 在 CO₂ 反应压力 6 MPa、反应温度 150℃、反应时间 3 h、催化剂 0.5 g、环氧丙烷为 28.6 mmol、CH₃OH 为 8 cm³ 的条件下, DMC 的产率为 24%。研究表明, 环氧丙烷、CO₂ 和 CH₃OH 一步法合成 DMC 反应催化剂活性取决于催化剂上中等强度和强碱性位总的数量。

Fang 等^[21]研究了在以 CH₃I 为促进剂、碱催化剂作用下, CO₂ 和 CH₃OH 直接合成 DMC 反应的催化性能, 在反应压力 5.0 MPa、反应温度 100℃、反应时间 2 h、CO₂ 为 200 mmol、CH₃OH 为 192 mmol、K₂CO₃ 催化剂 3 mmol、CH₃I 促进剂 24 mmol 的条件下, DMC 的产量为 11.9 mmol。研究表明, 在一系列的锂、钠、镁、铯、钾等碳酸盐催化剂中, K₂CO₃ 催化

性能是最好的。提出的反应机理如图 2, CH₃OH 在碱催化剂作用下活化形成 CH₃O⁻, CO₂ 插入形成 [CH₃OC(O)O]⁻, [CH₃OC(O)O]⁻ 与 CH₃I 反应生成 DMC, CH₃OH 与 HI 反应生成 CH₃I, 可以循环使用。

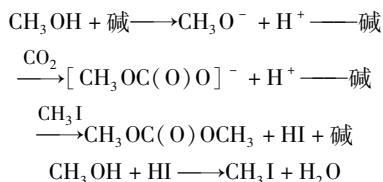
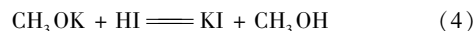
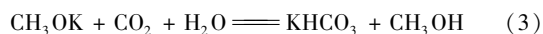
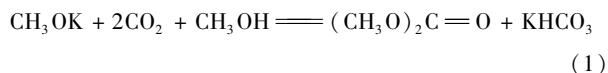


图 2 碱催化剂作用(CH₃I 促进剂)合成 DMC 反应机理

Cai 等^[22]以 CH₃OK 碱催化剂及 CH₃I 存在下, 通过耦合反应研究 CO₂ 和 CH₃OH 合成 DMC。研究表明, 高选择性和高产率 DMC 的生成取决于 CH₃OK 水溶液体系的耦合作用, 尽管存在副反应, 但耦合作用是提高 DMC 产率的关键。在 CH₃OK 催化剂 0.051 mol、CH₃OH 为 0.85 mol、CH₃I 为 0.08 mol、反应温度 80℃、反应压力 7.3 MPa、反应时间 10 h 的条件下, DMC 产量为 0.069 mol, 产率为 16.2%。CO₂ 和 CH₃OH 合成 DMC 的耦合过程主反应为(1)和(2), 副反应为(3)和(4), 从主反应可知, CH₃OK 既是催化剂又是反应物, 其耦合作用能够提高 DMC 的产率。



Yuan 等^[23]研究了在 1-丁基-3-甲基咪唑溴盐 ([bmim]Br) 离子液体、CH₃OK 和 CH₃OH 体系中铂电极作用下, CO₂ 转化为 DMC 的电化学催化活性。在环境压力、温度 303 K、CH₃OK 催化剂 0.0154 mol、[bmim]Br 离子液体 0.137 mol 的条件下, DMC 的选择性达到 88.4%, 产率为 3.9%。提出的电化学反应机理如图 3, CO₂ 与已经吸附在阴极上的 K⁺ 直接作用, 在电极表面上接受 1 个电子还原为

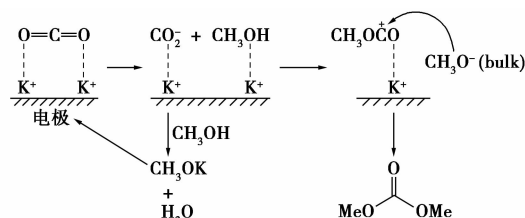


图 3 合成 DMC 的电化学反应机理

CO_2^- , CO_2^- 与吸附在电极上的 CH_3OH 作用,生成 CH_3OCO^+ 阳离子和 KOH , CH_3OCO^+ 阳离子和 CH_3O^- 反应生成 DMC,而 KOH 与 CH_3OH 反应生成 CH_3OK ,催化剂循环使用。

4 负载型金属催化剂

负载型金属催化剂是近年来研究较为广泛的一类催化剂,尤其以 Cu-Ni 双金属负载型催化剂研究较多,利用载体的独特结构能够改善催化剂的性能。

Bian 等^[24]研究了在 Cu-Ni /石墨纳米复合催化剂作用下, CO_2 和 CH_3OH 直接合成 DMC 的反应。催化剂显示了合成 DMC 的高活性、高选择性和稳定性。在 CH_3OH 与 CO_2 摩尔比为 2:1、 CuO 和 NiO 负载量为 20% (质量分数)、 Cu 与 Ni 摩尔比为 2:1、催化剂 1.0 g、反应压力 1.2 MPa、反应温度 100℃ 的条件下, CH_3OH 的转化率为 10.13%,DMC 的选择性达到 90.2%,此条件下 Cu-Ni /石墨纳米复合催化剂的活性最好。研究表明,催化剂的高活性主要是归因于 Cu 、 Ni 金属、 Cu-Ni 合金之间对 CH_3OH 和 CO_2 活化的协同作用、石墨的独特结构以及金属粒子与载体之间的相互作用。

Li 等^[25]研究了以 Cu-KF/MgSiO 为催化剂制备二氧化硅无机膜、聚酰亚胺-二氧化硅混合膜、聚酰亚胺-二氧化钛混合膜 3 种膜反应器,应用膜催化反应器进行了 CO_2 和 CH_3OH 直接合成 DMC 反应的研究。在反应压力 0.4 MPa、反应温度 130℃、空速 1480 h^{-1} 、 N_2 吹扫空速 $90\text{ cm}^3(\text{STP})/\text{min}$ 、 CH_3OH 和 CO_2 摩尔比为 2.4:1 时,应用聚酰亚胺-二氧化硅混合膜反应器进行 CO_2 和 CH_3OH 直接合成 DMC 反应, CH_3OH 的转化率为 9.2%,DMC 的选择性达到 96.0%。研究表明,混合膜具有极好的热性能和亲水性,在适宜的反应条件下,采用膜催化反应器,甲醇的转化率明显提高,DMC 的选择性也有一些提高。

Wu 等^[26]研究了 CO_2 和 CH_3OH 直接合成 DMC 反应 $\text{Cu-Ni/V}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ 催化剂的催化性能,研究表明,反应温度升高, CH_3OH 的转化率增大,DMC 的选择性降低,反应压力升高,DMC 的产量和选择性都增大,但当压力高于 0.6 MPa 后,DMC 的产量和选择性增加趋向平缓。在反应温度 413 K、反应压力 0.6 MPa、 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CO}_2$ 配比为 500 mmol/250 mmol、催化剂 0.5 g 的反应条件下,DMC 的产量达到 5.3 mmol,DMC 的选择性 86.75%。

5 醋酸盐催化剂

Zhao 等^[27]研究了在近超临界条件下,以 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为催化剂, CO_2 和 CH_3OH 直接合成 DMC 的反应,DMC 产率得到显著提高,且反应无副产物生成。在反应压力为 7.4 ~ 10.3 MPa、反应温度 305 K、反应时间 2 h、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 催化剂 4 mmol、催化剂与 CH_3OH 摩尔比为 1:25 的条件下,DMC 的产率至少是非临界条件下的 6 倍以上,在反应压力 9.3 MPa 时,DMC 的产率达到最大,为 796% (相对催化剂的摩尔转化率),是非临界条件下 DMC 产率的 12 倍,说明反应压力对 DMC 的合成影响较大。考虑 CO_2 中的氧原子显示 L 酸性,提出了 DMC 形成经历的 3 个步骤,如图 4。首先, CH_3OH 与催化剂作用形成甲氧基镍,然后, CO_2 “正常”插入形成甲氧基镍碳酸盐。乙酸甲酯和甲氧基镍碳酸盐进一步作用生成 DMC。在超临界 CO_2 条件下,乙酸甲酯消失,说明抑制了乙酸甲酯的形成,而加速了 DMC 的生成,提高了 DMC 的选择性。除了能引起反应路径的改变,近超临界条件对产品起到了萃取作用,并导致反应平衡向生成产物的方向移动。

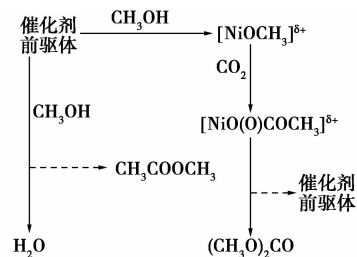


图 4 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为催化剂合成 DMC 反应机理

6 结语

利用 CO_2 为原料合成碳酸二甲酯的工艺路线得到了广泛研究,在催化剂、反应机理以及反应体系等方面取得了一系列的研究成果,特别是助催化剂、脱水剂、离子液体的引入,电化学催化、膜反应、耦合反应过程的应用,以及超临界流体技术等对 DMC 合成起到了积极的促进作用。目前,研究过程中存在的主要问题是 CO_2 活化困难,DMC 的产率不高。因此,研究和开发能够有效促进 CO_2 活化的新型催化剂,优化反应工艺技术与路线,提高 DMC 的产率是未来研究工作的主要努力方向。随着对 CO_2 化学研究的深入, CO_2 的活化规律在未来将会被逐步

揭示,利用 CO₂ 为原料合成碳酸二甲酯也将会展现出较好的应用前景。

参考文献

- [1] 应卫勇,曹发海,房鼎业. 碳一化工主要产品生产技术[M]. 北京:化学工业出版社,2004:185.
- [2] 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.
- [3] Piñero R, García J, Sokolova M, *et al.* Modelling of the phase behaviour for the direct synthesis of dimethyl carbonate from CO₂ and methanol at supercritical or near critical conditions[J]. J Chem Thermodynamics, 2007, 39(4): 536 - 549.
- [4] 黎汉生,钟顺和. 二氧化碳和甲醇合成碳酸二甲酯研究进展[J]. 化学进展, 2002, 14(5): 368 - 373.
- [5] 成继业,江琦. 环氧烷烃、二氧化碳和甲醇一步合成碳酸二甲酯研究进展[J]. 天然气化工, 2007, 32(5): 72 - 75, 78.
- [6] Kohno K, Choi J C, Ohshima Y, *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.
- [7] Wang Y J, Zhao X Q, Yuan B G, *et al.* Synthesis of dimethyl carbonate by gas-phase oxidative carbonylation of methanol on the supported solid catalyst: I. Catalyst preparation and catalytic properties[J]. Applied Catalysis A: General, 1998, 171(2): 255 - 260.
- [8] Dai W L, Luo S L, Yin S F, *et al.* The direct transformation of carbon dioxide to organic carbonates over heterogeneous catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2009, 366(1): 2 - 12.
- [9] Aresta M, Dibenedetto A, Nocito F, *et al.* Comparison of the behaviour of supported homogeneous catalysts in the synthesis of dimethylcarbonate from methanol and carbon dioxide: Polystyrene-grafted tin-metallorganic species versus silesquioxanes linked Nb-methoxo species[J]. Inorganica Chimica Acta, 2008, 361(11): 3215 - 3220.
- [10] Ballivet-Tkatchenko D, Chambrey S, Keiski R, *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.
- [11] Choi J C, Kohno K, Ohshima Y, *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.
- [12] Sakakura T, Choi J C, Saito Y, *et al.* Synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide: Catalysis and mechanism[J]. Polyhedron, 2000, 19(5): 573 - 576.
- [13] Fan B B, Li H Y, Fan W B, *et al.* Organotin compounds immobilized on mesoporous silicas as heterogeneous catalysts for direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide[J]. Applied Catalysis A: General, 2010, 372(1): 94 - 102.
- [14] Yoshida Y, Arai Y, Kado S, *et al.* Direct synthesis of organic carbonates from the reaction of CO₂ with methanol and ethanol over CeO₂ catalysts[J]. Catalysis Today, 2006, 115(1/2/3/4): 95 - 101.
- [15] Tomishige K, Ikeda Y, Sakaihorii 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.
- [16] Tomishige K, Kumimori K. Catalytic and direct synthesis of dimethyl carbonate starting from carbon dioxide using CeO₂-ZrO₂ solid solution heterogeneous catalyst; Effect of H₂O removal from the reaction system[J]. Applied Catalysis A: General, 2002, 237(1/2): 103 - 109.
- [17] Bhanage B M, Fujita S I, Ikushima Y, *et al.* Synthesis of dimethyl carbonate and glycols from carbon dioxide, epoxide and methanol using heterogeneous basic metal oxide catalysts with high activity and selectivity[J]. Applied Catalysis A: General, 2001, 219(1/2): 259 - 266.
- [18] Wu X L, Xiao M, Meng Y Z, *et al.* Direct synthesis of dimethyl carbonate on H₃PO₄ modified V₂O₅[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2005, 238(1/2): 158 - 162.
- [19] 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]. Applied Catalysis A: General, 2005, 279(1/2): 205 - 208.
- [20] Fujita S I, Bhanage B M, Aoki D, *et al.* Mesoporous smectites incorporated with alkali metal cations as solid base catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2006, 313(2): 151 - 159.
- [21] Fang S N, Fujimoto K. Direct synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide and methanol catalyzed by base[J]. Applied Catalysis A: General, 1996, 142(1): L1 - L3.
- [22] Cai Q H, Lu B, Guo L J, *et al.* Studies on synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide[J]. Catalysis Communications, 2009, 10(5): 605 - 609.
- [23] Yuan D D, Yan C H, Lu B, *et al.* Electrochemical activation of carbon dioxide for synthesis of dimethyl carbonate in an ionic liquid[J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(10): 2912 - 2915.
- [24] Bian J, Xiao M, Wang S J, *et al.* Highly effective synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide using a novel copper-nickel/graphite bimetallic nanocomposite catalyst[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 147(2/3): 287 - 296.
- [25] 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.
- [26] 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.
- [27] 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. ■