文章编号：0253-2409(2013)01-0110-06

H_2O 对 $Cu^+/S_2O_8^{2-}/\gamma$-Al_2O_3 催化剂合成碳酸二甲酯性能的影响

郑华艳，刘媛媛，董睿敏，孟凡会，李 忠
（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：反应温度 120 ℃、压力 3.0 MPa 的条件下，考察了 H_2O 对浆态床 DMC 合成催化剂 $Cu^+/S_2O_8^{2-}/\gamma$-Al_2O_3 活性的影响。结果表明，外界 H_2O 的引入加剧了催化剂的失活速率。对引入 H_2O 后回收催化剂进行了元素分析、XRD、DTG、Py-FT-IR 和 NH_3-TPD 等表征，结果表明，H_2O 的引入加速了催化剂中活性组分 Cu 的流失速率，生成更多没有催化甲醇氧化羰基化活性的 $Cu_2(OH)_3Cl$ 晶体，加剧了催化剂的失活。

关键词：失活；$Cu^+/S_2O_8^{2-}/\gamma$-Al_2O_3；浆态床；DMC
中图分类号：O643 **文献标识码**：A

Effects of water on catalytic performance of $Cu^+/S_2O_8^{2-}/\gamma$-Al_2O_3 for oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate

ZHENG Hua-yan, LIU Yuan-yuan, DONG Rui-min, MENG Fan-hui, LI Zhong
(*Key Laboratory of Coal Science and Technology*, *Ministry of Education and Shanxi Province*, *Taiyuan University of Technolgy*, *Taiyuan* 030024, *China*)

Abstract: Effects of H_2O on the catalyst $Cu^+/S_2O_8^{2-}/\gamma$-Al_2O_3 of DMC synthesis in slurry reactor were investigated under the conditions of 120 ℃ and 3.0 MPa. The results showed that the introduction of water into reaction system led to quick catalyst deactivation. The catalysts were characterized by the Elemental Analysis, XRD, DTG, Py-FT-IR and NH_3-TPD. The results showed that active component Cu and CuCl, loading on the surface of $S_2O_8^{2-}/\gamma$-Al_2O_3 support, reacted with O_2 and H_2O, then formed $Cu_2(OH)_3Cl$ which was essentially inactive for oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate. The catalyst deactivation rate speeded up with increasing water injection.

Key words: deactivation; $Cu^+/S_2O_8^{2-}/\gamma$-Al_2O_3; slurry; DMC

碳酸二甲酯(DMC)是一种符合现代“清洁工艺”要求的环保型有机化工原料，在制备高性能树脂、染料中间体和药物等领域及替代 MTBE 用作汽油添加剂方面具有广泛的应用前景[1,2]。在众多 DMC 合成方法中，CH_3OH 液相氧化羰基化合成 DMC，是近年来世界各国专家研究较多的合成路线。该工艺一般采用以 CuCl 或 $CuCl_2$ 为前驱物制备的催化剂[3]，具有较好的催化生成 DMC 性能，但该类催化剂在反应过程中不稳定，易失活。Bhattacharya 等[4]认为，固定床 DMC 合成催化剂失活的主要原因是 Cl^-的流失，且研究表明，在反应中增加体系中 Cl 的含量，维持 $n(Cu)/n(Cl)\approx1.0$，可延长催化剂的寿命。王东升等[5]则认为，浆态床催化剂的失活规律不同于固定床，并通过实验表明，浆态床反应体系不能及时导出的 H_2O 对 Cu 基催化剂有毒。Romano 等[6]研究也认为，浆态床 DMC 合成反应生成的副产物 H_2O 是造成催化剂失活的主要原因。当 H_2O 的含量为 0.8 mol_{H_2O}/mol_{Cu} 时，DMC 的生成速率下降明显，且 H_2O 同催化剂中的 Cu 组分生成了一系列没有活性的 $Cu(Cl)_x(OH)_y\cdot nH_2O$ 物质，导致催化剂失活。同时，CuCl 催化剂在反应中还存在着 Cl^-流失腐蚀设备等问题，世界各国学者首先尝试将 CuCl 负载在载体上以固定氯[7,8]，但羟基氢仍然容易和催化剂中的 Cl 结合生成 HCl 而脱除，造成 Cl 流失。因此，开发低氯或无氯的铜基催化剂成为近年来的研究热点[9,10]。

作者前期研究[11~14]发现，使用分子筛等固体酸和 CuCl 进行固体离子交换是制备低氯无氯铜基催化剂的有效途径之一，并发现用 SO_4^{2-}和 $S_2O_8^{2-}$ 溶液浸渍 M_xO_y 金属氧化物，得到的低氯催化剂 $Cu^+/SO_4^{2-}/M_xO_y$ 和 $Cu^+/S_2O_8^{2-}/M_xO_y$ 具有较好的生成 DMC 的活性。进一步表征说明，超强酸载体同 CuCl 之间发生了固体离子交换，负载在载体上的 Cu^+是催化甲醇合成 DMC 的活性中心[15,16]。本实

收稿日期：2012-04-27；**修回日期**：2012-06-05。
基金项目：国家自然科学基金(20976113，20936003)；山西省归国留学基金(20100038)。
联系作者：李忠，Tel：0351-6018526，E-mail：lizhong@tyut.edu.cn。

验进一步考察了 $Cu^+/S_2O_8^{2-}/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 催化剂的稳定性和失活规律,并通过向反应中引入 H_2O 研究该催化剂的失活原因和机理。

1　实验部分

1.1　催化剂的制备

按照 10 mL/g 的标准用 $(NH_4)_2S_2O_8$(AR,天津市科密欧化学试剂开发中心)溶液(0.5 mol/L)浸渍 $\gamma\text{-}Al_2O_3$(中国日用化学工业研究院)粉末12 h,过滤后滤饼于烘箱 105 ℃干燥 12 h,然后在马弗炉中一定温度下焙烧 4 h,得到 $S_2O_8^{2-}/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 固体酸载体。

将提纯后的 CuCl(AR,天津市化学 试剂三厂)和制备的 $S_2O_8^{2-}/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 固体酸混合后研磨均匀,在 N_2 保护下以 2.5 ℃/min 升温速率加热到550 ℃,热处理 4 h 后即得到催化剂 $Cu^+/S_2O_8^{2-}/\gamma\text{-}Al_2O_3$。

1.2　催化剂的活性评价

活性评价在高压搅拌反应釜(大连通达反应釜厂 CJF-0.25L 型反应釜)中进行。首先取一定量的催化剂和 50 mL 无水甲醇(AR,天津市光复精细化工研究所)加入反应釜中,同时分别加入 0.5、1.0 和 1.5 mL 的 H_2O 后,密闭釜体后通入 CO(99.9%,北京氦普北分气体工业有限公司)和 O_2(99.99%,99.8%,太原市福江特种气体有限公司),控制进料比 $CO/O_2 = 2$,总压 3.0 MPa。调节搅拌速率为 500 r/min开始升温,反应 90 min 后停止加热。待降至室温后取液体产物用气相色谱(美国 Agilent 公司 GC6890N 型气相色谱仪)分析组成。反应后将釜液进行抽滤、干燥,得到反应后的催化剂。

1.3　催化剂的表征

Cu 的含量分析采用美国 VARIAN 公司生产的 AA240FS 型原子吸收分光光度计,用 Cu 火焰分别对配制好的溶液中 Cu 元素的含量进行分析测试。Cl 含量采用碱熔融 $AgNO_3$ 滴定法检测:催化剂用 Na_2CO_3 高温熔融,用稀硫酸洗涤熔块,饱和铬酸钾溶液为指示剂,用 $AgNO_3$ 滴定至 AgCl 白色沉淀变为略带淡红色为终点。

采用日本理学 D/max 2500 型粉末 X 射线衍射仪进行催化剂的物相分析。使用 Cu $K\alpha$ 辐射源、管电压 40 kV、管电流 100 mA、扫描速率 8°/min;NH_3-TPD 表征催化剂用量 40 mg,15% 氨气-85% 氦气混合气体吸附,升温速率 10 ℃/min 进行脱附。

采用德国耐驰(NETZSCH)公司STA409C型热分析仪作热重-微分热分解(TG-DTG)实验。实验条件为,催化剂质量约 30 mg,N_2 流量 40 mL/min,O_2 流量 10 mL/min,升温速率为 10 ℃/min。

催化剂吸附吡啶红外光谱 Py-FT-IR 测定在日本 SHIMADZU(岛津)公司 FT-IR-8400 型红外光谱仪上进行检测。催化剂压成直径为 15 mm、厚度为 0.1 mm、重量为 8 ~ 13 mg 自支撑片,置于红外池中在 3.5×10^{-4} Pa、300 ℃条件下活化 1 h 后测试空白,即为未吸附吡啶状态。将吡啶气体通入红外池中吸附 30 min,关闭三通阀,在真空与 150 ℃条件下加热 20 min,除去物理吸附的吡啶,然后测试吡啶的特征红外峰,分辨率 4 cm^{-1},扫描次数 32 次/秒。

NH_3-TPD 表征在美国 Micromeritics 公司 Autochem II 2920 化学吸附仪上进行。称取 40 mg 催化剂装入 U 形样品管,氦气做载气,流量为 50 mL/min,7 ℃/min 速率升温至 450 ℃,继续吹扫 20 min,降温至 120 ℃,通入 15% 氨气-氦气混合气体吸附至饱和,切换氦气吹扫除去物理吸附,基线稳定后以 10 ℃/min 的速率升温至 600 ℃保持 5 min 进行脱附。

2　结果与讨论

2.1　H_2O 的引入对催化剂活性的影响

图 1 为未加水情况下,$Cu^+/S_2O_8^{2-}/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 催化剂的稳定性。由图 1 可见,新鲜催化剂 $Cu^+/S_2O_8^{2-}/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 有较高的初始活性,CH_3OH 转化率高达 12.9%,DMC 选择性和时空收率达到 94.00% 和 2.20 g/(g·h),使用三次后 CH_3OH 转化率和 DMC 时空收率降为 1.87% 和0.24 g/(g·h)。

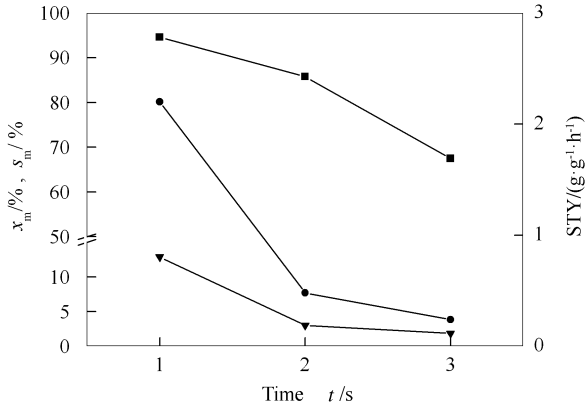

图 1　未加 H_2O 催化剂的稳定性

Figure 1　Stability of the catalysts without water

▼: x_m; ■: s_m; ●: STY

引入 H_2O 对 DMC 合成催化剂 $Cu^+/S_2O_8^{2-}/\gamma$-Al_2O_3 性能的影响见图2。

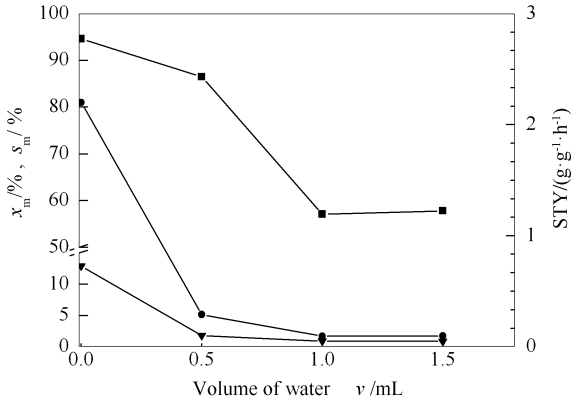

图2 H_2O 对催化剂稳定性的影响

Figure 2 Effect of H_2O on the stability of the catalysts

▼: x_m; ■: s_m; ●: STY

由图2可知,浆态床体系中引入0.5 mL的 H_2O 后,催化剂 $Cu^+/S_2O_8^{2-}/\gamma$-Al_2O_3 仅使用一次,其 CH_3OH 转化率就下降到1.80%,低于未加 H_2O 的催化剂重复使用三次的 CH_3OH 转化率1.87%,DMC选择性和时空收率也分别降至86.50%和0.29 g/(g·h),催化剂已基本失去活性。而分别向反应体系中引入1.0和1.5 mL的 H_2O 后,催化剂使用一次的活性下降更加明显,CH_3OH 转化率降为0.91%和0.87%,DMC 选择性和时空收率也分别下降到57.10%、57.80%和0.09 g/(g·h)、0.10 g/(g·h),催化剂已经完全失去活性。可见,浆态床反应体系中 H_2O 的含量越多催化剂活性越低,H_2O 的存在是导致催化剂失活的原因。

浆态床液相合成 DMC 的反应中,生成的副产物 H_2O 不能及时地排出反应体系,对 DMC 合成催化剂 $Cu^+/S_2O_8^{2-}/\gamma$-Al_2O_3 产生一定的作用,导致催化剂失活。

2.2 催化剂的表征

2.2.1 元素分析

CH_3OH 氧化羰基化合成 DMC 反应的催化剂活性组分 Cu 较易流失到 CH_3OH 和 H_2O 的混合溶液中[17]。为了考察 H_2O 的存在是否加剧了 Cu 组分和 Cl 组分的流失速率,对加 H_2O 回收的催化剂作了元素含量测定,并与未加水回收的催化剂作了对比,结果见表1。

表1 催化剂反应前后的元素分析

Table 1 Elemental analysis result of the fresh and used catalysts

Catalyst	H_2O addition V/mL	w_{Cu}/(mmol·g^{-1})	w_{Cl}/(mmol·g^{-1})	n(Cu)/n(Cl)
Fresh	–	3.06	2.35	1.30
Used 3 times	0.0	1.08	0.61	1.53
Used 1 times	0.5	1.31	0.78	1.68
Used 1 times	1.0	1.00	0.59	1.70
Used 1 times	1.5	0.83	0.46	1.80

由表1可知,新鲜催化剂中 Cu 组分的质量物质的量浓度为3.06 mmol/g,未加入 H_2O 使用后回收的催化剂中 Cu 组分的浓度降低为1.08 mmol/g。向反应中引入0.5 mL H_2O 后回收的催化剂中 Cu 组分的质量物质的量浓度降为1.31 mmol/g,较新鲜催化剂 Cu 组分的浓度下降了57%;继续加大引入的 H_2O 量分别达到1.0和1.5 mL后,回收催化剂中 Cu 的质量物质的量浓度降至1.00和0.83 mmol/g,相对于新鲜催化剂降幅分别达到67%和73%。可见,随着引入 H_2O 的量的增加,DMC 合成反应中 Cu 组分的流失速率也在增加,同时 Cl 组分的量也在不断减少。因此,在浆态床反应体系中 H_2O 的存在,加剧了催化剂中 Cu 组分和 Cl 组分的流失速率,一方面,导致催化剂中活性组分 Cu 的大量流失;另一方面,流失的 Cl 离子又导致了反应器的腐蚀。

2.2.2 催化剂的 XRD 表征

图3为反应前后催化剂 $Cu^+/S_2O_8^{2-}/\gamma$-Al_2O_3 及加水后回收催化剂的 XRD 谱图。由图3可知,新鲜催化剂仅检测到 CuCl 的特征衍射峰和一定晶型的 $Al_2(SO_4)_3$ 的特征衍射峰。使用三次回收催化剂的 XRD 谱图中,CuCl 的衍射峰消失,出现了 $Cu_2(OH)_3Cl$ 的晶型衍射峰,说明 $Cu^+/S_2O_8^{2-}/\gamma$-Al_2O_3 催化剂在 DMC 合成反应过程中,Cu 物种逐渐转变为没有催化活性的 $Cu_2(OH)_3Cl$ 晶体,导致催化剂的失活。这也解释了元素分析结果中,回收的催化剂中还剩余40% ~50%的 Cu,却只有很低催化活性的原因。

由图3还可知,随着加水量的增加,回收后催化剂中 $Cu_2(OH)_3Cl$ 的衍射峰逐渐增强,说明反应过

程中，催化剂 Cu 组分首先与 H_2O 结合形成较分散的 $Cu_2(OH)_3Cl$，随着反应体系中 H_2O 量的增加，形成晶型较好的 $Cu_2(OH)_3Cl$，进一步加剧了催化剂的失活。

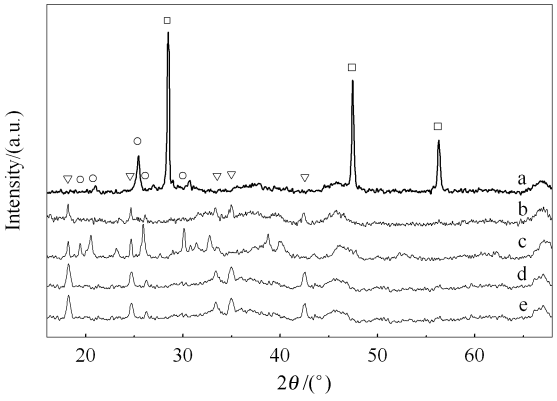

图 3　催化剂的 XRD 谱图

Figure 3　XRD patterns of the catalysts

a：fresh catalyst；b：used 3 times catalyst；c：0.5mL H_2O catalyst；d：1.0 mL H_2O catalyst；e：1.5 mL H_2O catalyst

□：CuCl；○：$Al_2(SO_4)_3$；▽：$Cu_2(OH)_3Cl$

2.2.3　催化剂的 DTG 表征

XRD 只能检测到形成晶型的 $Cu_2(OH)_3Cl$ 物种，而催化剂中分散的 $Cu_2(OH)_3Cl$ 物种 XRD 无法检测。图 4 为载体及反应前后催化剂的 DTG 曲线。

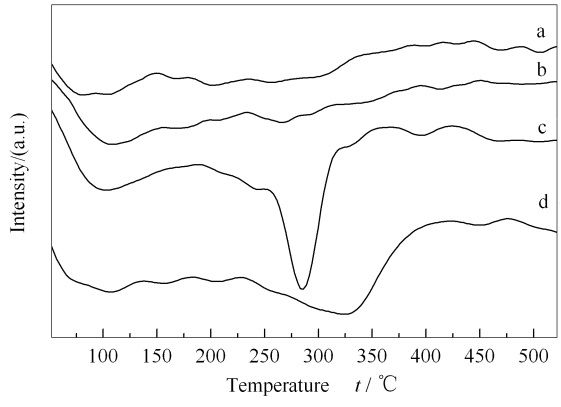

图 4　催化剂的 DTG 曲线

Figure 4　DTG curves of the catalysts

a：$S_2O_8^{2-}/\gamma\text{-}Al_2O_3$；b：fresh $Cu^+/S_2O_8^{2-}/\gamma\text{-}Al_2O_3$；c：used 3 times catalyst；d：1.5 mL H_2O catalyst

由图 4 可知，载体及新鲜催化剂仅在100 ℃附近出现失重峰，且峰型比较宽泛，失重面积较小，对应于吸附在孔道内部的 H_2O 和气体的脱除。而反应三次后回收的催化剂和加水 1.5 mL 回收的催化剂除了在 100 ℃附近出现失重峰以外，在 200 ~ 400 ℃还出现失重峰，碱式铜盐的分解温度为250 ~ 350 ℃[18]，结合 XRD 谱图可以确定该失重峰对应于 $Cu_2(OH)_3Cl$ 的热失重。

反应三次后回收的催化剂在 285 ℃处出现的失重峰峰型较为尖锐，对应的 $Cu_2(OH)_3Cl$ 的量较加水 1.5 mL 回收的催化剂要多，结合图 3 中反应三次后回收催化剂的 $Cu_2(OH)_3Cl$ 的晶型衍射峰较弱，说明反应三次后回收催化剂中存在较多的分散状态的 $Cu_2(OH)_3Cl$。在合成 DMC 的反应过程中副产物水量较少，因此，生成较多分散的 $Cu_2(OH)_3Cl$；而反应体系中引入 1.5 mL 水后，在水的作用下，催化剂中形成更多 $Cu_2(OH)_3Cl$ 晶体。

2.2.4　催化剂的 Py-FT-IR 表征

图 5 为吡啶探针分子对载体及反应前后催化剂的 Py-FT-IR 表征。一般认为，1 450 cm^{-1}附近的吸收峰是吡啶吸附在 L 酸中心产生的，1 490 cm^{-1}附近的吸收峰是吡啶吸附在 L 酸和 B 酸中心共同产生的，1 540 和 1 620 cm^{-1}附近的吸收峰是吡啶吸附在 B 酸中心产生的[19]。

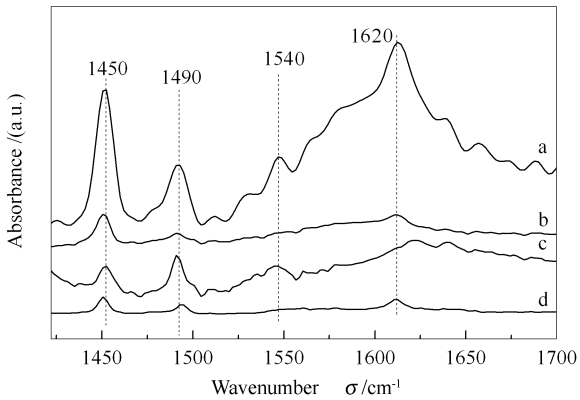

图 5　催化剂的 Py-FT-IR 谱图

Figure 5　Py-FT-IR patterns of the catalysts

a：$S_2O_8^{2-}/\gamma\text{-}Al_2O_3$；b：fresh $Cu^+/S_2O_8^{2-}/\gamma\text{-}Al_2O_3$；c：used 3 times catalyst；d：1.5 mL H_2O catalyst

由图 5 可以看出，载体 $S_2O_8^{2-}/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 在1 450、1 490、1 540 及 1 620 cm^{-1}附近均出现了较高的吸收峰，说明载体同时具有较多的 L 酸位和 B 酸位。新鲜催化剂 $Cu^+/S_2O_8^{2-}/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 在 1 450 cm^{-1}附近有吸收峰，而在 1 490、1 540 及 1 620 cm^{-1}附近只有微弱吸收峰，说明新鲜催化剂中主要存在 L 酸，仅有少量的 B 酸。这是由于高温处理下，载体 $S_2O_8^{2-}/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 中 B 酸几乎全部与 Cu^+ 发生了固体离子交换。而反应三次回收催化剂和加水 1.5 mL 回收的催化剂在 1 540 和 1 620 cm^{-1}处均检测到了 B 酸的吸收峰，说明在 DMC 反应过程中，与 B 酸发生离子

交换的 Cu 物种流失到釜液中,导致再次形成 B 酸位。

2.2.5 催化剂的 NH_3-TPD 表征

图 6 为催化剂的 NH_3-TPD 谱图。

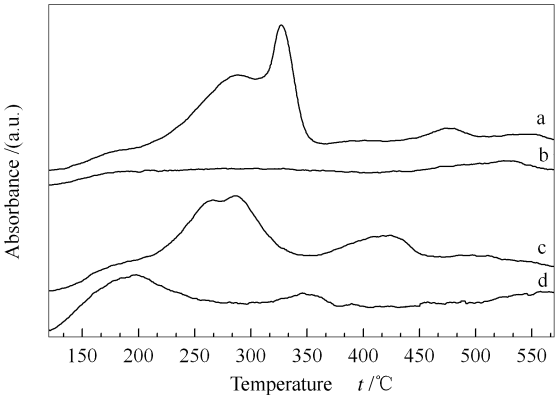

图 6 催化剂的 NH_3-TPD 谱图

Figure 6 NH_3-TPD patterns of the catalysts

a: $S_2O_8^{2-}/\gamma\text{-}Al_2O_3$; b: fresh $Cu^+/S_2O_8^{2-}/\gamma\text{-}Al_2O_3$; c: used 3 times catalyst; d: 1.5 mL H_2O catalyst

由图 6 可知,载体 $S_2O_8^{2-}/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 在 180 ~ 370 ℃和 420 ~ 500 ℃均出现较强脱附峰,说明载体具有超强酸性。新鲜催化剂$Cu^+/S_2O_8^{2-}/\gamma\text{-}Al_2O_3$仅在 525 ℃左右出现了一个 CuCl 升华导致的脱附峰,而没有出现其他脱附峰,进一步说明载体中的 Brønsted 酸位 H^+与 CuCl 发生了离子交换反应,导致其没有酸中心。未加入水使用三次回收的催化剂中又重新出现了两个酸中心,这主要是由于 DMC 合成反应过程中,与 Brønsted 酸进行离子交换的 Cu^+被氧化成 Cu^{2+}流失到釜液中,催化剂再次形成酸中心,进一步说明负载到 Brønsted 酸位上的 Cu^+较容易流失,导致催化剂失活。而加水 1.5 mL 回收的催化剂在 150 ~ 200 ℃出现脱附峰,归属于催化剂吸附水的脱附,在 350 ℃左右出现了较小的脱附峰,说明水的存在破坏了一定的载体结构,导致其酸量减弱。

3 结 论

通过固体离子交换制备的 $Cu^+/S_2O_8^{2-}/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 催化剂,在液相催化甲醇氧化羰基化合成 DMC 的反应中表现出较好的初始活性,但催化剂较容易失活。反应过程中产生副产物水,一方面,使催化活性组分离子交换 Cu 和 CuCl 流失到釜液中;另一方面,与 CuCl 结合形成没有催化活性的 $Cu_2(OH)_3Cl$ 物相,导致催化活性下降严重。

参考文献

[1] ONO Y. Catalysis in the production and reactions of dimethyl carbonate, an environmentally benign building block [J]. Appl Catal A, 1997, **155**(2): 133-166.

[2] 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.

[3] 莫婉玲, 熊辉, 李光兴. 甲醇羰基化催化剂的合成、表征及溶解性研究[J]. 燃料化学学报,2001, **29**(2): 165- 168.
(MO Wan-ling, XIONG Hui, LI Guang-xing. Synthesis, characterization and solubility of methanol carbonylation catalyst $Cu(OCH_3)Cl$[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2001, **29**(2): 165-168.)

[4] BHATTACHARYA A. Fuel oxygenates: Organic carbonate synthesis[J]. Prepr Pap Am Chem SOC , Div Fuel Chem, 1995, **40**(1), 119-122.

[5] 王东升, 谭猗生, 韩怡卓, 椿范立. CO_2 对浆态床一步法合成二甲醚铜基催化剂稳定性的影响[J]. 催化学报, 2008, **29**(1): 63-68.
(WANG Dong-sheng, TAN Yi-sheng, HAN Yi-zhuo, CHUN Fan-li. Effect of CO_2 on stability of Cu-based catalyst for dimethyl ether synthesis in slurry phase[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2008, **29**(1): 63-68.)

[6] ROMANO U, TESEL R, MAURIM M, REBORA P. 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.

[7] HAN M S, LEE B G, SUH I, KIM H S, AHN B S, HONG S I. Synthesis of dimethyl carbonate by vapor phase oxidative carbonylation of methanol over Cu-based catalysts[J]. J Mol Catal A, 2001, **170**(1/2): 225-234.

[8] YANG P, CAO Y, DAI W-L, DENG J-F, FAN K-N. Effect of chemical treatment of activated carbon as a support for promoted dimethyl carbonate synthesis by vapor phase oxidative carbonylation of methanol over Wacker-type catalysts [J]. Appl Catal A, 2003, **243**(2): 323-331.

[9] RICHTER M. 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.

[10] 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.

[11] LI Z, XIE K, SLADE R C T. Studies of the interaction between CuCl and HY zeolite for preparing heterogeneous Cu^+ catalyst[J]. Appl Catal A, 2001, **209**(1/2): 107-115.

[12] 李忠, 孟凡会, 任军, 郑华艳, 谢克昌. CuCl/ SiO_2-Al_2O_3 催化剂的表面结构及甲醇氧化羰基化催化性能[J]. 催化学报,2008, **29**(7): 643-648.
(LI Zhong, MENG Fan-hui, REN Jun, XIE Ke-chang. Surface structure and catalytic performance of $CuCl/SiO_2$-Al_2O_3 catalysts for methanol oxidative carbonylation[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2008, **29**(7): 643-648.)

[13] 郑华艳，任军，周媛，牛燕燕，李忠. $Cu^+/SiO_2\text{-}ZrO_2$ 催化剂的制备及其催化甲醇氧化羰基化性能[J]. 燃料化学学报，2011，**39**(4)：282-286.
(ZHENG Hua-yan，REN Jun，ZHOU Yuan，NIU Yan-yan，LI Zhong. Preparation of $Cu^+/SiO_2\text{-}ZrO_2$ catalysts for oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology，2011，**39**(4)：282-286.)

[14] REN J，LIU S，LI Z，XING L，KE X. Oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate over $CuCl/SiO_2\text{-}TiO_2$ catalysts prepared by microwave heating：The effect of support composition[J]. Appl Catal A，2009，**366**(1)：93-101.

[15] 李忠，黄海彬，谢克昌. Cu(Ⅰ)/SO_4^{2-}/ZnO 和 Cu(Ⅰ)/$S_2O_8^{2-}$/ZnO 催化剂的制备与表征[J]. 高等学校化学学报，2008，**29**(8)：1609-1615.
(LI Zhong，HUANG Hai-bin，XIE Ke-chang. Preparation and characterization of Cu(Ⅰ)/SO_4^{2-}/ZnO and Cu(Ⅰ)/$S_2O_8^{2-}$/ZnO catalysts[J]. Chemical Research of Chinese Universities，2008，**29**(8)：1609-1615.)

[16] 李忠，刘媛媛，郑华艳，黄海彬，阴丽华. 固体酸负载 Cu^+ 催化剂表征及催化甲醇氧化羰基化[J]. 化工学报，2010，**61**(6)：1443-1449.
(LI Zhong，LIU Yuan-yuan，ZHENG Hua-yan，HUANG Hai-bin，YIN Li-hua. Characterization and catalytic performance of Cu^+/ solid acids catalysts in oxidative carbonylation of methanol[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering(China)，2010，**61**(6)：1443-1449.)

[17] ROMANO U，TESEI R，CIPRIANNI G. Method for the preparation of esters of carbonic acid：US，4218391[P]. 1980-08-19.

[18] FLEET M E. The crystal stucture of paratacamite $Cu_2(OH)_3Cl$[J]. Acta Crystallogr B，1975，**31**(1)：183-187.

[19] 辛勤，梁长海. 固体催化剂的研究方法 第八章 红外光谱法(中)[J]. 石油化工，2001，**30**(2)：157-167.
(XIN Qin，LIANG Chang-hai. The research method of solid catalyst：Infrared spectroscopy[J]. Petrochemical Technology，2001，**30**(2)：157-167.)