

CO₂ 和甲醇直接合成碳酸二甲酯用 CeO₂ 基催化剂的研究进展

郭永乐^{1,2}, 杨哲^{1,2}, 李贵贤^{1,2}, 田俊英^{1,2*}

(1. 兰州理工大学 石油化工学院, 甘肃 兰州 730050; 2. 甘肃省低碳能源化工重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

摘要: CO₂ 是主要的温室气体, 也是一种廉价丰富、未能广泛应用的碳资源。CO₂ 和甲醇直接合成高附加值的碳酸二甲酯 (DMC) 在“双碳”背景下具有重要的研究价值, 但因反应热力学的限制和 CO₂ 化学惰性的影响, CO₂ 转化率和 DMC 收率较低。CeO₂ 基催化剂是 CO₂ 和甲醇直接合成 DMC 反应报道较多且性能较好的一类催化剂。该文重点介绍了 CO₂ 和甲醇直接合成 DMC 反应热力学、在 CeO₂ 基催化剂上反应机理及 CeO₂ 基催化剂的研究进展, 详细介绍了 CeO₂ 基催化剂的形貌和表面性质的调控方法及其耦合的高效脱水剂, 并指出未来可在制备比表面积大和活性位浓度高的 CeO₂ 基催化剂、催化剂氧缺位含量的原位表征及开发新型廉价高效的脱水剂等方面开展工作。

关键词: 催化剂; 二氧化碳; 甲醇; 碳酸二甲酯; 氧化铈

中图分类号: TQ426 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 08-1637-10

Research progress of CeO₂-based catalysts for direct synthesis of dimethyl carbonate from CO₂ and methanol

GUO Yongle^{1,2}, YANG Zhe^{1,2}, LI Guixian^{1,2}, TIAN Junying^{1,2*}

(1. School of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, Gansu, China; 2. Key Laboratory of Low Carbon Energy and Chemical Engineering of Gansu Province, Lanzhou 730050, Gansu, China)

Abstract: CO₂ is a major greenhouse gas, also an abundant, cheap and unwidely used carbon resource. The direct production of dimethyl carbonate (DMC) from CO₂ and methanol is of great significance in the context of "dual carbon goals". However, the CO₂ conversion and DMC yield are too low due to the reaction thermodynamic limitations and CO₂ inertness. CeO₂-based catalysts exhibit good performance in the direct synthesis of DMC from CO₂ and methanol. In this review, the thermodynamics of direct DMC synthesis from CO₂ and methanol, and the reaction mechanism as well as the research progress on CeO₂-based catalysts were mainly introduced. The morphology regulation method, the surface properties of CeO₂-based catalysts, and its coupling with high-efficiency dehydrating agents were then summarized in detail. Finally, it was suggested that future research should be focused on the preparation of CeO₂-based catalysts with high specific surface area and high concentration of active sites, *in-situ* characterization of oxygen vacancy concentration, and the development of new inexpensive and efficient dehydration agents.

Key words: catalysts; carbon dioxide; methanol; dimethyl carbonate; CeO₂

CO₂ 是工业主要的排放物和温室气体, 同时也是一种未能广泛应用的廉价丰富的碳资源, 利用催

化技术将 CO₂ 转化为高附加值的化学品在“双碳”背景下具有重要的研究意义^[1]。碳酸二甲酯 (DMC)

收稿日期: 2023-08-31; 定用日期: 2023-10-13; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230722

基金项目: 甘肃省青年科技基金项目 (22JR5RA305); 甘肃省中央引导地方科技发展基金项目 (22ZY1QA008)

作者简介: 郭永乐 (1990—), 男, 讲师, E-mail: ylguo@lut.edu.cn. 联系人: 田俊英 (1989—), 男, 讲师, E-mail: jytian@lut.edu.cn.

是一种毒性小、腐蚀性小、黏度低、溶解性好、表面张力大的绿色溶剂,具有羰基、甲氧基、甲基和羰基甲氧基,可代替光气、硫酸二甲酯作羰基化和甲基化试剂,是重要的有机化工中间体。DMC 具有较高的介电常数和溶解锂盐能力,是锂离子电池的理想溶剂,还具有高含氧量(53%)和高辛烷值(105),是性能优良的汽油和柴油添加剂,被广泛应用于农药、医药、溶剂和电子工业等领域,如图 1 所示。以 CO₂ 和甲醇为原料直接合成 DMC 工艺具有原料来源广泛、价格低廉、操作简单、污染小、危险性低、副产物只有水、原子经济性高(83%)等优点,是符合绿色化学和可持续发展要求的 DMC 合成路线^[2-3],但由于反应热力学限制和 CO₂ 化学惰性的影响,CO₂ 转化率和 DMC 收率很低。设计和开发高效的催化剂以提高反应速率,同时向反应体系添加高效脱水剂,促使反应平衡正向移动,是提高 CO₂ 转化率和 DMC 收率主要的研究内容之一。

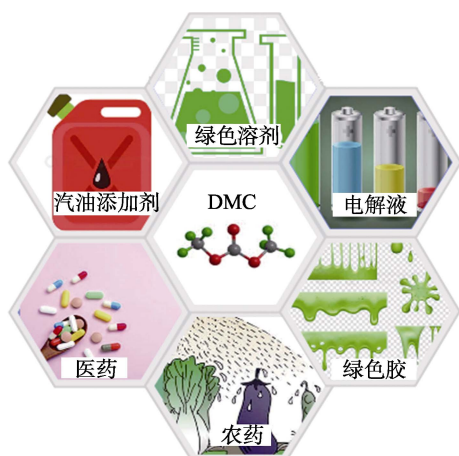


图 1 DMC 的主要应用领域

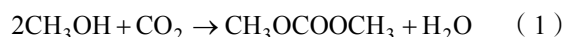
Fig. 1 Main application fields of DMC

多相催化剂因易分离、易回收、可循环使用等优点受到广泛的关注。目前,应用于该反应的多相催化剂主要有负载型金属(Cu、Ni、Fe、Mg、Rh等)、金属氧化物(CeO₂、ZrO₂等)、金属有机骨架化合物(MOF)和负载型杂多酸(HPW/ZrO₂、HPW@MOF-808等)等。负载型金属催化剂比表面积大、暴露的活性位多,具有较好的甲醇转化率,但催化性能受载体的影响大,DMC 选择性需进一步提高。负载型杂多酸的酸性和氧化还原性易调节,甲醇转化率较高,但 DMC 选择性受杂多酸种类的影响大且有待提高,杂多酸催化剂的反应机理研究也较少;MOF 比表面积、孔尺寸和酸碱性易调节,甲醇转化率和 DMC 选择性较高,但 MOF 结构不稳定、孔道易堵塞、循环使用性能较差等问题限制其发展^[2-3];金属氧化物结构稳定,表面同时具有酸碱

位和独特的氧化还原特性,是 CO₂ 和甲醇直接合成 DMC 研究最多、性能较好的一类催化剂。与 ZrO₂ 基催化剂相比,CeO₂ 基催化剂表面具有较多的易于 CO₂ 吸附活化的氧缺位,而且只有 CeO₂ 基催化剂耦合高效脱水剂可以达到满足工业化要求的活性^[4]。因此,该文针对 CO₂ 和甲醇直接合成 DMC 反应应用的 CeO₂ 基催化剂及其耦合的高效脱水剂进行综述,介绍 CeO₂ 基催化剂上反应热力学和催化机理的研究进展,对 CeO₂ 基催化剂形貌和表面性质调控方法进行综述,最后对 CeO₂ 基催化体系的发展提出展望,以为同类研究提供参考。

1 CO₂ 和甲醇直接合成 DMC 热力学研究

CO₂ 和甲醇直接合成 DMC 反应见式(1)。



该反应为放热反应($\Delta_r H_{m,298\text{K}}^0 = -27.90 \text{ kJ/mol} < 0$),在常温常压下不能自发进行($\Delta_r G_{m,298\text{K}}^0 = 26.21 \text{ kJ/mol} > 0$),但反应在较高的温度和压力下是否能够自发进行存在分歧。肖雪等^[5]和 CAI 等^[6]假设 CO₂ 为理想气体,同时简化吉布斯函数,计算出反应在 80 °C、反应压力 $\geq 2.41 \times 10^5 \text{ MPa}$ 条件下, $\Delta_r G \leq 0$,反应能自发进行,但这样的条件很难达到。SUN 等^[7]通过 Aspen Plus V10 和 MatLab 7.0 模拟计算 CO₂ 和甲醇直接合成 DMC 反应的范特荷夫定温方程,结果表明,当反应温度接近 60 °C、反应压力在 5~10 MPa 时,反应能自发进行。赵天生等^[8]采用 Benson 基团贡献法,计算出在反应压力 0.1 MPa、反应温度为 0~800 °C 条件下, $\Delta_r G$ 均为正值,反应不能自发进行;当反应压力 10 MPa、反应温度 25 °C 时,采用 Equilibrium Calculator 程序计算出 CO₂ 平衡转化率达到 8%,说明此条件下反应进行的程度很小。KABRA 等^[9]通过热力学模拟计算,结果表明,CO₂ 平衡转化率不仅与反应温度及压力有关,还与 CH₃OH/CO₂ 物质的量比相关,当 $n(\text{CH}_3\text{OH}) : n(\text{CO}_2) = 2 : 1$ 、反应压力 20 MPa、反应温度 25 °C 时,CO₂ 平衡转化率为 0.75%。热力学分析表明,CO₂ 和甲醇直接合成 DMC 反应在常温常压下不能自发进行,当反应压力提高到一定值时,反应可自发进行,但可进行的程度很小。

CO₂ 分子的 C=O 键能较高(806 kJ/mol),C=O 键长(0.116 nm)比酮分子中 C=O 键长(0.122 nm)更短,且 CO₂ 分子处于基态时的最高占有分子轨道(HOMO)和最低未占有分子轨道(LUMO)能级差大(31 eV)^[10],导致 CO₂ 分子在热力学上具有很高的稳定性,活化相对困难。由于反应热力学限制和 CO₂ 化学惰性的影响,CO₂ 转化率和 DMC 收率很

低, 这是 CO₂ 和甲醇直接合成 DMC 实现产业化的瓶颈之一。

高效的催化剂能促进 CO₂ 吸附活化, 降低反应活化能, 提高反应效率。CeO₂ 基催化剂表面同时具有酸碱位和氧缺位, 易于 CO₂ 和甲醇的吸附活化, 是当前文献报道较多且性能较好的一类催化剂。本文主要介绍 CeO₂ 基催化剂体系研究进展, 及其表面 CO₂ 和甲醇直接合成 DMC 反应机理。

2 在 CeO₂ 基催化剂上 CO₂ 和甲醇直接合成 DMC 的反应机理

CeO₂ 基催化剂上 CO₂ 和甲醇直接合成 DMC 的反应机理有 2 种, 如图 2 所示。

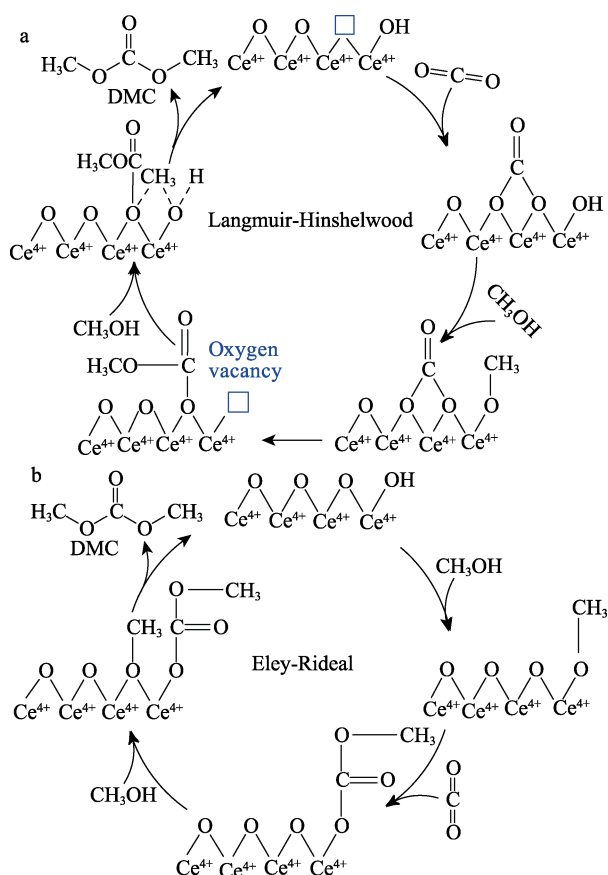


图 2 CO₂ 和甲醇直接合成 DMC 反应机理示意图^[4]

Fig. 2 Schematic diagram of reaction mechanism of direct synthesis of DMC from CO₂ and methanol^[4]

由图 2 可知, 一种是 Langmuir-Hinshelwood (LH) 反应机理 (图 2a) ^[11-20], 认为 CO₂ 分子先在酸性位上吸附活化形成 CO₂*, 然后与毗邻碱性位上 CH₃OH 分子活化解离形成的一OCH₃*反应, 生成一OOCOCH₃*中间体; 另一个 CH₃OH 分子在酸性位上活化解离后进攻一OOCOCH₃*生成 DMC 和 H₂O。LH 机理的速率控制步骤存在分歧, 一种观点

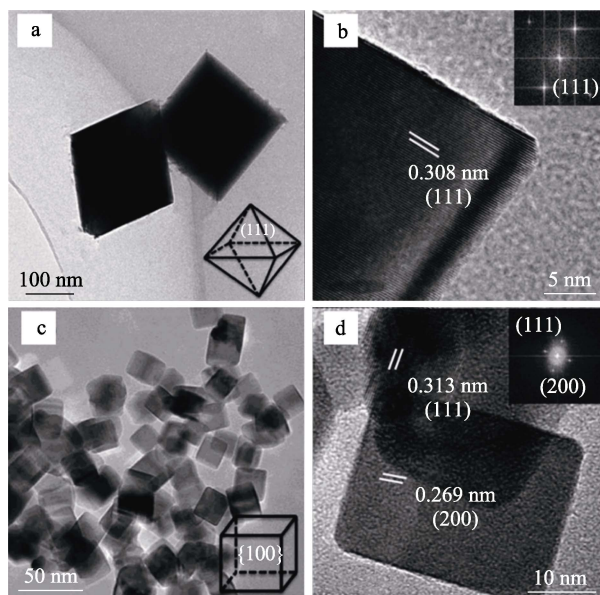
认为: CO₂ 的吸附和活化是反应速率控制步骤^[11-17]; 但另一种观点认为: CH₃OH 分子在酸性位上活化解离后与一OOCOCH₃*生成 DMC 和 H₂O 是反应速率控制步骤^[18-19]。氧缺位起 Lewis 酸性位的作用, 能吸附活化和解离 CO₂ 与甲醇^[12,17]。另一种反应机理是 Eley-Rideal (ER) 机理, 认为气态的 CO₂ 分子不需要活化, 能直接与碱性位上 CH₃OH 分子活化解离形成的一OCH₃*反应生成一OOCOCH₃*中间体 (图 2b) ^[21-23]。

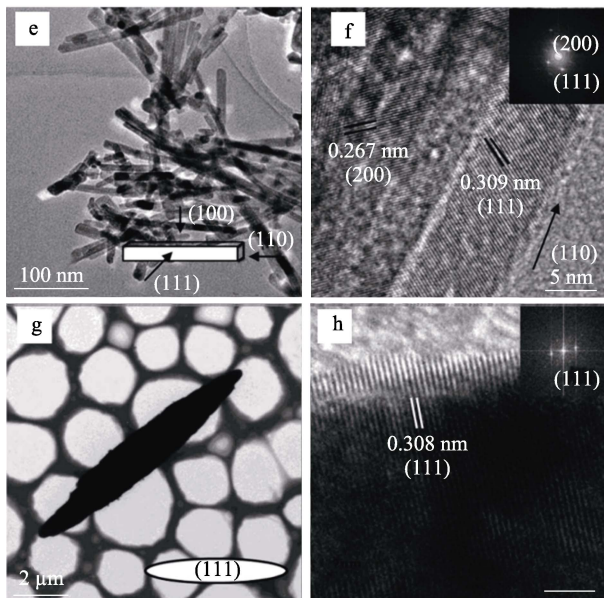
由此可知, CeO₂ 基催化剂上 CO₂ 和甲醇直接合成 DMC 的反应无论是哪种反应机理, 催化剂表面的酸碱位和氧缺位是反应的活性中心, 对吸附活化 CO₂ 和甲醇至关重要。CeO₂ 基催化剂表面酸碱位和氧缺位性质的调控可以通过改变制备过程, 添加助剂、用酸碱或还原气氛处理等方式实现。

3 CeO₂ 基催化剂研究进展

3.1 形貌效应

CeO₂ 基催化剂的形貌对 CO₂ 和甲醇直接合成 DMC 的反应性能有重要的影响。WANG 等^[24]采用无模板水热法合成了 4 种不同形貌 (纺锤状、棒状、立方体和八面体) 的纳米 CeO₂ 晶粒, 考察了 CeO₂ 形貌对反应性能的影响。如图 3 所示, 纺锤状 CeO₂ 晶粒的表面拥有大量的缺陷位, 暴露晶面是 (111) 晶面; 八面体状的 CeO₂ 暴露晶面主要是 (111) 晶面, 但其表面光滑无缺陷; 棒状 CeO₂ 的暴露晶面除了 (111) 晶面, 还有少量的 (100)、(110) 和 (200) 晶面; 立方体状 CeO₂ 暴露晶面主要是 (100) 晶面, 存在微量 (111) 和 (200) 晶面。





a、b—纳米八面体；c、d—纳米立方体；e、f—纳米棒；g、h—纺锤状结构

图 3 不同形貌的 CeO₂ 纳米晶粒^[24]

Fig. 3 CeO₂ nanocrystals with different morphologies^[24]

纺锤形和棒状的纳米 CeO₂ 表面酸碱位数量相似，均大于八面体和立方体状的 CeO₂，表明 CeO₂ 形貌影响其暴露的晶面、酸碱位及氧缺位。在反应温度 140 °C、反应压力 5 MPa、反应时间 2 h 的条件下，CO₂ 与甲醇合成 DMC 的反应中纺锤状纳米 CeO₂ 性能最好，DMC 收率达到 1.382 mmol_{DMC}/mmol_{cat}。ZHAO 等^[25]利用原位傅里叶变换红外光谱 (*In situ*-FTIR) 和 HR-TEM 表征发现，纳米 CeO₂ 的形貌不仅影响其暴露晶面，还影响其表面的羟基基团数量和 CO₂

吸附类型。棒状 CeO₂ 表面具有丰富的羟基基团，表面暴露的 (111) 和 (110) 晶面有利于 CO₂ 吸附，生成对反应有益的双齿碳酸盐物种；八面体状的 CeO₂ 暴露晶面也是 (111)，但是表面羟基基团数量很少，影响甲醇吸附活化形成甲氧基中间体；立方体 CeO₂ 表面尽管也有大量羟基，但是暴露晶面 (100) 不利于 CO₂ 吸附生成双齿碳酸盐物种，棒状 CeO₂ 的催化性能高于八面体和立方体的 CeO₂。MARIN 等^[11]研究了棒状纳米 CeO₂ 和商业 CeO₂ 催化剂上 CO₂ 与甲醇合成 DMC 的反应机理和动力学。2 种催化剂上的反应都是一级反应，商业和棒状纳米 CeO₂ 催化剂的反应活化能分别为 117 和 65 kJ/mol，表明棒状纳米 CeO₂ 催化剂的反应性能较高。

除了纺锤形和棒状纳米 CeO₂ 表现出较好的催化性能，纳米线状和中空结构的 CeO₂ 也表现出良好的反应性能。FU 等^[14]利用溶剂热法合成了直径约 10 nm、长约 500 nm 的 CeO₂ 纳米线，经过 H₂ 还原处理后，表面酸碱位和氧缺位数显著增多，反应性能也随之提高，DMC 产量高达 16.85 mmol/g_{cat}。ZHANG 等^[26]利用硬模板法制备了不同尺寸、不同层厚的中空纳米 CeO₂，研究发现，中空纳米 CeO₂ 不仅拥有较大的比表面积和暴露的活性晶面，而且中空结构内部反应物浓度和反应活性位密度较大，催化性能和中空空穴内单位体积上的活性位数目正相关。上述研究表明，催化剂的形貌对其表面性质和反应性能有重要影响，结果见表 1。因此，调控催化剂表面的酸碱性和氧缺位是提高催化性能的有效方法。

表 1 CO₂ 和甲醇直接合成 DMC 的催化剂性能

Table 1 Performances of catalysts for direct synthesis of DMC from CO₂ and methanol

序号	催化剂 ^①	反应压力/MPa	反应温度/°C	甲醇转化率/%	DMC 收率/%	DMC 时空收率 ^② / [mmol/(g _{cat} ·h)]	参考文献
1	CeO ₂ -IV	5	170	1.5	1.44	8.7	[27]
2	棒状介孔 CeO ₂	5.0	140	0.28	0.28	17.7	[28]
3	棒状 CeO ₂	3	140	—	—	1.1	[29]
4	棒状 CeO ₂ -H ₂	2	140	0.35	0.35	5.1	[30]
5	棒状 CeO ₂	5	140	0.7	—	4.3	[31]
6	纺锤形 CeO ₂	8	140	—	—	4.6	[32]
7	纺锤形 CeO ₂	5	140	—	—	6.9	[24]
8	纺锤形 CeO ₂ -B	4.5	140	0.36	—	5.97	[33]
9	空心状 CeO ₂	3.5	140	—	—	1.7	[26]
10	纤维状 CeO ₂	5	120	—	—	3.37	[14]
11	棒状 Zr _{0.1} Ce	6.8	140	0.65	—	7.1	[12]
12	Ce _{0.8} Zr _{0.2} O ₂	6	150	—	—	8.8	[16]
13	Ce _{0.1} Zr _{0.9} O ₂	15	170	—	0.64	—	[34]
14	P-Ce _{0.8} Zr _{0.2} O ₂	6.5	170	—	1.60	—	[35]

续表 1

序号	催化剂	反应压力/MPa	反应温度/°C	甲醇转化率/%	DMC 收率/%	DMC 时空收率 ^① / [mmol/(g _{cat} ·h)]	参考文献
15	棒状 Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	7.5	140	—	—	9.5	[36]
16	CeO ₂ /SBA-15	5	130	—	0.19	0.076	[21]
17	Cu-CeO ₂	1.3	120	0.15	—	0.475	[37]
18	MnO ₂ /CeO ₂	15	120	0.78	—	0.08	[38]

①棒状 CeO₂-H₂ 表示 CeO₂ 在 H₂ 还原气氛下处理过; 纺锤形 CeO₂-B 表示用 NaBH₄ 处理过 CeO₂; ②DMC 时空收率为单位质量催化剂上 DMC 产率与总反应时间之比, 下同; “—”表示文献中未给出该数据, 下同。

3.2 表面性质调控方法

CeO₂ 催化剂表面性质调控方法包括调控制备过程、添加助剂、用酸碱或还原剂处理等方法^[39-40]。

3.2.1 调控制备过程

KUAN 等^[28]利用快速回流法制备的表面富含氧缺位的介孔纳米棒状 CeO₂ 催化剂, DMC 时空收率高达 17.7 mmol/(g·h), 是传统水热法制备的 CeO₂ 催化剂的 3 倍, 研究发现, 介孔结构能显著提高催化剂表面的酸碱位和氧缺位, 进而提高催化剂上 DMC 的时空收率。YANG 等^[41]采用十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 作模板剂, 利用水热合成法制备了比表面积大 (137 m²/g)、氧缺位 (O_{vs}) 含量高 (~17%) 的多级孔纳米 CeO₂, 通过考察模板剂用量、水热时间和焙烧温度, 发现较长的晶化时间能促进氧缺位的形成。2-氰基吡啶 (2-CP) 作脱水剂, 在反应温度 140 °C、反应压力 4 MPa、反应时间 5 h 的条件下, CeO₂ 催化剂上 DMC 的产率高达 260.12 mmol/g_{cat}。

将纳米 CeO₂ 晶粒负载于高比表面积的载体上能提高 CeO₂ 的晶粒分散度, 进而提高表面酸碱位及催化性能。PU 等^[21]用后接枝法制备了一系列不同疏水程度的 Ce/SBA-15 催化剂, 研究发现, 催化剂疏水性不仅能促进氧缺位的产生, 提高 CO₂ 和甲醇的吸附活化, 还能减少表面水分子的吸附, 促进产物水脱附, 减缓催化剂失活, 进而提高催化性能。HE 等^[13]制备了 Co₃O₄ 纳米片负载 CeO₂ 催化剂, 纳米片 Co₃O₄ 能提高 CeO₂ 表面氧缺位的数量, 增强 CO₂ 吸附。当反应温度为 120 °C 时, DMC 的收率和时空收率分别达到 47.2% 和 16.8 mmol/(g_{cat}·h)。

CeO₂ 晶粒生长符合 Ostwald Ripening 机理。TAMBOLI 等^[32]通过改变纳米 CeO₂ 晶粒的合成时间, 合成了多种形貌 (球形、纳米棒、纺锤形) 的 CeO₂ 催化剂, 结果表明, 纺锤形 CeO₂ 的活性最高。MARCINIAK 等^[27]用硝酸铈和硝酸铈铵为铈源, 水热合成了 2 种纳米 CeO₂ 晶粒, 发现硝酸铈铵合成的纳米 CeO₂ 晶粒更小, 暴露晶面 (110) 有更多的氧缺位, 有利于 CO₂ 的吸附, 生成对反应有利的双齿

碳酸盐中间体, 催化性能更高。WANG 等^[42]利用单分子的乙酰丙酮化铈 (Ⅲ) 一步法制备了具有大量氧缺位, 平均晶粒尺寸约 5 nm 的 CeO_{2-x} 量子点催化剂, DMC 收率约为商业 CeO₂ 催化剂的 5 倍。

3.2.2 添加助剂

合适的电子助剂和结构助剂能使晶体结构发生改变, 有效调控表面酸碱位和氧缺位, 促进 CO₂ 和甲醇分子的吸附和活化^[34,43]。CHEN 等^[43]将 Ti 原子掺入 CeO₂ 形成的 Ti_xCe_{1-x}O₂ 复合纳米颗粒负载于蜂窝状的陶瓷中, 提高了催化剂比表面积和氧缺位含量。WADA 等^[37]研究表明, CeO₂ 掺杂 Cu 原子后, 晶粒中 Ce³⁺ 的含量从 10% 增到 15%, CO₂ 在 Ce³⁺ 位上的吸附是 DMC 合成的关键步骤。CeO₂ 表面氧缺位含量与 Ce³⁺ 含量正相关^[28]。FU 等^[15]利用改进的水热法合成棒状纳米 CeO₂, 掺杂 Ti 原子后, 催化剂表面酸碱位含量提高, 反应性能也随之提高。KUMAR 等^[38]以 CTAB 为模板剂合成纳米 CeO₂, 掺入不同含量的 MnO₂ 调控表面酸性, 研究发现, DMC 产率与催化剂表面酸性位和碱性位含量正相关。AL-DARWISH 等^[29]首先证明了纳米 CeO₂ 的形貌对性能有显著影响, 相同反应条件下, 八面体、立方体和棒状纳米 CeO₂ 上 DMC 的产率依次是棒状 (3.2 mmol/g_{cat}) > 八面体 (3.0 mmol/g_{cat}) > 立方体 (2.0 mmol/g_{cat}), 其次在棒状纳米 CeO₂ 表面负载了 CaO、NiO、CuO、CoO 等氧化物, 活性依次是 CeO₂ > CoO/CeO₂ > NiO/CeO₂ > CaO/CeO₂ > CuO/CeO₂。CHEN 等^[44]制备了 Bi 掺杂 CeO₂ 负载于蜂窝状陶瓷中的催化剂, 发现 Bi 掺入 CeO₂ 晶格能促进表面形成更多的氧缺位, 进而提高反应性能。

Zr⁴⁺ (0.084 nm) 离子半径小于 Ce⁴⁺ (0.097 nm) 的离子半径, 当 CeO₂ 晶体中掺入 Zr 元素时, 会导致 CeO₂ 晶体结构发生变化, 促进表面 Ce³⁺ 和氧缺位形成, 提高反应性能^[12,36]。LIU 等^[12]发现, 纳米棒状 CeO₂ 添加 Zr 原子会形成类萤石 Zr_xCe_{1-x}O₂ 固溶体, 表面会产生更多的氧缺位, 原位 FTIR 显示, 吸附在氧缺位上的 CO₂ 能形成对反应有利的双齿碳酸盐中间体, 提高反应性能。TAMBOLI 等^[36]利用

改进的尿素沉淀法制备了系列具有高比表面积、氧缺位和酸碱位的四方相 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ($x=0.25, 0.50, 0.75$) 固溶体, 表现出优异的催化性能。XU 等^[16]发现, Zr 掺杂 CeO_2 能形成 Ce—O—Zr 键, 增强 ZrO_2 和 CeO_2 的相互作用, 促进氧缺位生成, 提高反应活性。DANIEL 等^[45]利用火焰喷雾热解法制备的 Ce-Zr 复合氧化物催化剂, CeO_2 组分富集在催化剂表面, 增强了对甲醇的吸附, 提高了反应性能。

3.2.3 酸、碱或还原剂处理

LI 等^[30]利用体积分数为 5% 的 H_2/Ar 部分还原棒状纳米 CeO_2 , 在表面创造氧缺位簇, 不仅提高了氧缺位含量, 还构建了受阻的 Lewis 酸碱对, 增强了 CO_2 活化能力, DMC 的产率提高到 15.3 mmol/g_{cat}。PRYMAK 等^[35]用磷酸处理 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 前驱体, 减少了催化剂中强酸和强酸位点, 增加了表面 Lewis 酸性位, 提高了催化性能。在反应温度 170 °C、反应压力 6.5 MPa、反应时间 1 h 的条件下, CeO_2-ZrO_2-P 催化剂上 DMC 的收率从 0.24% 提高到 1.60%。KULTHANANAT 等^[33]利用高强度超声辅助的 $NaBH_4$

溶液对沉淀法合成的纺锤形纳米 CeO_2 进行湿化学氧化还原刻蚀, 在 $NaBH_4$ 溶液下超声能强化纺锤形纳米 CeO_2 颗粒的碰撞和还原, 生成更多的 Ce^{3+} 活性位和氧缺位, 表面改性后的 CeO_2 催化剂 DMC 产率高达 17.9 mmol/g_{cat}。

4 CeO_2 基催化剂耦合脱水剂研究进展

通过对反应物进行一定的转换或设计新型反应体系, 设法将反应平衡向合成 DMC 的方向移动, 可促使反应高效进行, 提高 DMC 收率。根据 CO_2 和甲醇直接合成 DMC 反应特点, 如果在反应体系中加入脱水剂将产物水及时除去, 不仅能推动反应平衡向合成 DMC 的方向移动, 还能避免 DMC 发生水解反应, 有效提高 DMC 收率^[46-47], 如表 2 所示。 CeO_2 基催化剂耦合使用的脱水剂主要有沸石、乙腈、环氧环己烷、氧化苯乙烯、腈类、2,2-二甲氧基丙烷 (DMP)、1,1,1-三甲氧基甲烷 (TMM) 和 *N,N*-二环己基碳二亚胺 (DCC) 等。研究较多、性能较好的脱水剂有 2-氰基吡啶 (2-CP)、DMP 和 TMM。

表 2 CO_2 和甲醇直接合成 DMC 的最佳 CeO_2 基催化剂耦合脱水剂性能

Table 2 Performances of the best CeO_2 -based catalysts coupling with dehydrating agent for direct synthesis of DMC from CO_2 and methanol

序号	催化剂	脱水剂	反应压力/ MPa	温度/°C	甲醇转化率/%	DMC 收率/%	DMC 时空收率/ [mmol/(g _{cat} ·h)]	参考文献
1	Co_3O_4/CeO_2	2-CP	4	120	82.0	81.5	256.3	[17]
2	棒状 CeO_2	2-CP	3.5	140	51.6	51.3	218.3	[18]
3	CeO_2	2-CP	5	120	—	94	11.9	[19]
4	Ce-S	2-CP	5	150	63	61	152.5	[22]
5	多级孔 CeO_2	2-CP	4	140	—	—	52	[41]
6	CeO_2	2-CP	5	120	—	94	11.5	[48]
7	CeO_2	2-CP	3	120	92.0	91	9.1	[49]
8	Pr- CeO_2	2-CP	3	120	90	88	9.7	[50]
9	$Ce_{0.25}Zr_{0.75}O_2$	2-CP	3	120	37.3	35	—	[50]
10	棒状 CeO_2	2-CP	5	140	18.9	—	126.2	[31]
11	纺锤形 CeO_2	DMP	5	140	—	—	14.1	[51]
12	CeO_2-ZrO_2	DMP	6	110	—	—	0.6	[52]
13	纺锤形 CeO_2	DMP	7.5	140	—	—	8.4	[32]
14	纺锤形 CeO_2	4Å 分子筛	7.5	140	—	—	6.5	[32]
15	纺锤形 CeO_2	乙腈	7.5	140	—	—	6.6	[32]
16	纺锤形 CeO_2	环氧环己烷	7.5	140	—	—	8.3	[32]
17	纺锤形 CeO_2	氧化苯乙烯	7.5	140	—	—	8.3	[32]
18	CeO_2-ZrO_2 /石墨烯	TMM	27.5	110	58	33	3.2	[53]
19	$Ce_xZr_{1-x}O_2$	TMM	20	100	10.4	10.4	—	[54]
20	CeO_2/Co_3O_4	DCC	5	120	—	47.2	16.8	[13]

4.1 2-CP 脱水剂

CeO_2 基催化剂对氰基邻位含杂原子 (N、O)

的腈类化合物水解具有极高的催化活性, 如 2-氰基吡啶 (2-CP) 和 2-氰基吡嗪, 而对不含杂原子或氰

基位于其他取代位的腈类化合物水解几乎不具有催化作用, 如苯乙腈、3-氰基吡啶和 4-氰基吡啶等^[55-58]。研究表明, CeO₂ 表面氧缺位是催化腈类化合物水解的活性中心, 如图 4 所示^[57], 水分子在氧缺位处发生解离吸附, 形成吸附在氧缺位上的羟基和吸附在 O 原子上的 H⁺, 吡啶环上的 N 原子与表面 Ce 发生吸附作用, 导致吸附态的羟基与 N 原子邻位的氰基距离较近, 易于进攻氰基的 C 原子, 形成 2-吡啶甲酰胺 (2-PA)。

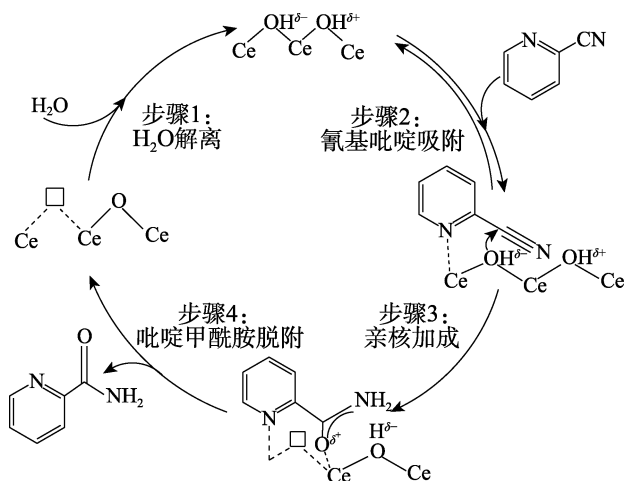
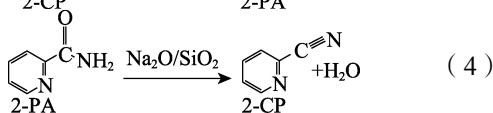
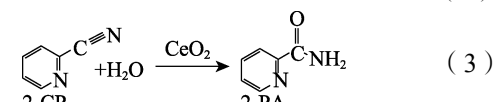
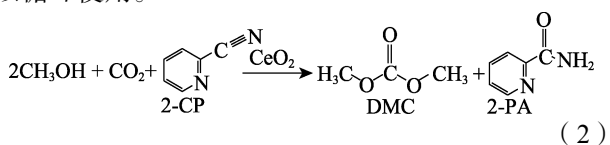


图 4 CeO₂ 催化 2-CP 水解机理示意图^[57]

Fig. 4 Schematic diagram of 2-CP hydrolysis mechanism over CeO₂ catalyst^[57]

HONDA 等^[48]报道了腈类化合物作脱水剂耦合 CeO₂ 催化 CO₂ 和甲醇直接合成 DMC 反应的研究〔式 (2)〕。在 5 MPa、120 °C 和 $n(\text{MeOH}) : n(2\text{-CP})=2 : 1$ 的条件下反应 12 h, 2-CP 作脱水剂时 DMC 的收率高达 94.0%, 2-氰基吡啶作脱水剂时 DMC 的收率达到 91.2%, 而乙腈 (0.38%)、苯甲腈 (0.76%)、2-氰基吡啶 (38.6%)、3-氰基吡啶 (2.06%) 和 4-氰基吡啶 (4.10%) 作脱水剂时, DMC 收率都很低, 2-CP 作脱水剂对反应性能提高最明显。此外, 2-CP 和水反应生成 2-吡啶甲酰胺 (2-PA) 收率高达 95%〔式 (3)〕, 2-PA 在 Na₂O/SiO₂ 催化剂作用下发生简单的脱水反应就能转化为 2-CP〔式 (4)〕, 2-CP 可以循环使用。



上述研究^[19,48]吸引了学者们的关注。BANSODE 等^[49]在固定床反应器中考察了 2-CP 作脱水剂对 CeO₂ 催化 CO₂ 和甲醇直接合成 DMC 反应的影响。当反应温度为 120 °C, 不加脱水剂, 反应压力升到 40 MPa 时, 甲醇转化率只有 1%; 当加入 2-CP 作脱水剂后, 反应压力 0.1 MPa 时, 甲醇转化率达到 27%, DMC 的选择性为 96.5%; 当压力升至 30 MPa 时, 甲醇转化率提高到 92.0%, DMC 选择性 >99%; 当反应压力为 20 MPa、反应温度从 80 °C 升到 120 °C 时, 甲醇转化率从 17.0% 提高到 92.4%, DMC 的选择性 >99%; 当温度提高到 140 °C 时, 甲醇的转化率提高到 94.0%, 但 DMC 的选择性降低到 98.0%; 当温度提高到 160 °C 时, 转化率和选择性都降低; 当压力为 3 MPa、温度为 120 °C、CeO₂ 催化剂用量增至 500 mg 时, 甲醇的转化率提高到 95.0%, 继续增加催化剂用量, 甲醇的转化率不再提高, 说明选择合适的平衡压力、反应温度和催化剂质量, 对提高甲醇的转化率和 DMC 的选择性很重要。研究发现, 2-CP 和水反应生成的 2-PA 会吸附在 CeO₂ 表面, 造成催化剂中毒和失活, 导致催化剂稳定性较差, 但将失活的催化剂经过甲醇洗涤和略高于 2-PA 沸点的温度焙烧处理, 催化剂活性能完全恢复^[53,59]。STOIAN 等^[50]发现, 稀土金属 La、Pr 和 Ga 能增加 CeO₂ 表面暴露的 Ce 原子数和氧缺位, 同时减少碱性位, 进而提高 CeO₂ 表面对甲氧基物种的吸附, 抑制 2-PA 吸附, 提高催化剂的稳定性。质量分数为 1% 的 Pr 改性 CeO₂ 催化剂反应进行 150 h 后活性依然高达 82%, DMC 的选择性 >98%, 而未改性的 CeO₂ 催化剂上甲醇转化率只有 50%。WANG 等^[31]和 UNNIKRIISHNAN 等^[22]相继研究了 2-CP 作脱水剂时 CeO₂ 形貌对催化性能的影响, 发现不同形貌的 CeO₂ 暴露的晶面以及晶面上拥有的酸性位、碱性位和氧缺位都不一样。WANG 等^[31]发现, 棒状的 CeO₂ 拥有较多的 (110) 晶面, (110) 晶面要比 (100) 晶面和 (111) 晶面对 2-CP 水合反应的活性更高, 对 CO₂ 和甲醇直接合成 DMC 反应的促进效果更好。在 5 MPa、140 °C 和 $n(\text{MeOH}) : n(2\text{-CP})=7.4 : 1$ 条件下反应 3 h, DMC 的产率高达 378.5 mmol/g_{cat}。催化剂活性和 DMC 产率与催化剂表面拥有的中等强度的酸碱比 (酸量和碱量之比) 以及氧缺位相关^[22]。LIU 等^[18]利用冷冻干燥技术改进 CeO₂ 的制备方法, 得到了酸性位、碱性位和氧缺位都比较丰富的棒状 CeO₂ 催化剂。在 3.5 MPa、140 °C 和 $n(\text{MeOH}) : n(2\text{-CP})=3 : 1$ 条件下反应 4 h, 甲醇的转化率达 51.6%, DMC 的产率高达 873 mmol/g_{cat}。

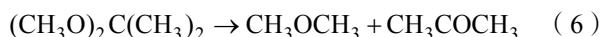
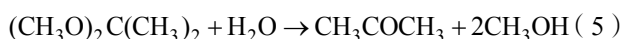
2-CP 是当前文献报道的与 CeO₂ 基催化剂耦合

反应性能最好的脱水剂,但其毒性较大、价格昂贵、产物易造成催化剂失活,限制了其工业应用。

4.2 DMP 脱水剂

DMP 是一种极易水解的低毒性缩酮〔式(5)〕,可作为脱水剂应用于有机合成。WANG 等^[51]研究了形貌(纺锤形、立方体和八面体状)对纳米 CeO₂ 耦合脱水剂 DMP 催化 CO₂ 和甲醇直接合成 DMC 反应的影响。在初始压力 5 MPa、140 °C、甲醇 15 mL、CeO₂ 质量 0.1 g、反应时间 2 h 条件下,纺锤形、立方体和八面体状 CeO₂ 催化剂上 DMC 的产率分别是 8.4、1.5、3.0 mmol/g_{cat}; 当加入 3.6 mL DMP 脱水剂后,纺锤形、立方体和八面体状 CeO₂ 催化剂上 DMC 的产率分别是 28.2、2.8、8.3 mmol/g_{cat}, DMP 对纺锤形 CeO₂ 催化性能提高效果最明显。热力学计算显示,添加 DMP 脱水剂使反应平衡常数由未添加的 6.31×10⁻³ 增大至 2.50×10⁻²。TAMBOLI 等^[32]除了研究 CeO₂ 晶化时间对形貌及性能的影响以外,还研究了不同脱水剂对纺锤形 CeO₂ 催化剂性能的影响。在 140 °C、7.5 MPa、加入 618 mmol 甲醇和 1 g 的 CeO₂ 进行反应 3 h, 4A 沸石、DMP、乙腈、环氧环己烷和氧化苯乙烯作脱水剂时, DMC 产率分别是 19.35、25.09、19.84、24.75、24.98 mmol/g_{cat}, 表明在上述脱水剂中 DMP 对纺锤形 CeO₂ 催化性能促进效果最明显。TOMISHIGE 等^[52]研究了 DMP 加量对 Ce-Zr 固溶体催化剂反应性能的影响,当 DMP 加量 < 30 mmol 时, DMC 产量随 DMP 加量增大而提高,当 DMP 加量提高至 65~100 mmol 时, DMC 产量减少,这主要是由于 DMP 含量过高,会降低液相中甲醇的浓度,不利于 CO₂ 在液相中溶解,导致 DMC 收率降低。

与其他脱水剂相比, DMP 价格低廉、易于合成,但其化学性质活泼,容易分解生成多种副产物,如丙酮、乙醚、二甲醚等〔式(6)〕,增加了产物分离的成本。



4.3 TMM 脱水剂

TMM 不仅可作为脱水剂提高反应性能〔式(7)〕,还可作为原料直接和 CO₂ 反应生成 DMC〔式(8)〕^[3]。SAADA 等^[53]通过连续的水热合成法制备了 CeO₂-ZrO₂/石墨烯纳米复合催化剂,当脱水剂 TMM 加量不变,逐渐增大 CO₂ 压力达到超临界状态时,能增加 CO₂ 在甲醇中的溶解性,有利于生成 DMC。当反应温度为 110 °C, CO₂ 压力为 27.5 MPa, TMM 与甲醇的质量比为 1:1 时,甲醇的转化率高达 58%, DMC 的收率达到 33%,催化剂经过多次循环反应和再利用,活性没有降低。ZHANG 等^[54]发现,

将 TMM 作为脱水剂加到反应体系中,可以明显提高 DMC 收率,当反应温度为 100 °C、CO₂ 分压为 20 MPa 时,甲醇转化率随着 TMM 加量的增加而提高,当 TMM 在反应体系中质量分数达到 50% 时, DMC 收率可达 7.9%。当反应时间 > 35 h 后, DMC 收率可达 10% 以上。



5 结束语与展望

DMC 是一种毒性小、环境友好、用途广泛的高附加值化学品。CO₂ 和甲醇直接合成 DMC 是一种原子经济性高、环境友好的绿色合成新路线,在“双碳”背景下具有重要的研究价值。受热力学限制和 CO₂ 化学惰性的影响, DMC 收率很低。CeO₂ 基催化剂作为典型的稀土金属催化剂,表面同时具有酸碱位和氧缺位,具有独特的氧化还原特性和易于 CO₂ 和甲醇吸附的特性,是 CO₂ 和甲醇直接合成 DMC 性能和应用前景都较好的一类催化剂。通过调控催化剂表面性质,提高酸碱位和氧缺位,可促进 CO₂ 吸附活化,加快反应速率,同时向反应体系添加合适的脱水剂(如 2-CP、DMP 和 TMM)促使反应正向移动,可实现 CO₂ 和甲醇直接高效合成 DMC。基于此, CeO₂ 基催化剂未来的研究方向集中在以下 3 个方面:

(1) 制备比表面积大,活性位浓度高的 CeO₂ 基催化剂。酸碱位和氧缺位是 CeO₂ 基催化剂的活性中心。通过引入微孔和介孔,制备高比表面积的 CeO₂ 催化剂,再用酸、碱或还原剂对其处理,提高 CeO₂ 表面酸碱位和氧缺位的数量和浓度,进而提高催化性能。

(2) 氧缺位含量的原位表征和准确测定。氧缺位具有 Lewis 酸性位的作用,能吸附活化和解离 CO₂ 和甲醇。氧缺位的表征受化学环境和温度的影响很大,当前大多数研究都是利用非原位的 XPS 和拉曼光谱进行表征,因此,在反应条件下对催化剂进行原位表征非常有必要。

(3) 当前文献报道性能最好的脱水剂是 2-CP,但 2-CP 的毒性大、价格高、其产物 2-PA 易造成 CeO₂ 基催化剂失活,限制其工业应用,开发其他高效廉价的新型脱水剂具有重要价值。

参考文献:

- [1] BEDIKAKO B B A, QIAN Q L, HAN B X. Synthesis of C₂-chemicals from CO₂ and H₂ via C—C bond formation[J]. Accounts of Chemical Research, 2021, 54(10): 2467-2476.
- [2] DENG Z Y (邓志勇), LI W J (李文杰), LIN H B (林慧博), et al.

- Research progress of catalysts for synthesis of dimethyl carbonate *via* direct oxidative carbonylation of methanol[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(11): 2196-2202, 2214.
- [3] SHI D C, HEYTE S, CAPRON M, *et al.* Catalytic processes for the direct synthesis of dimethyl carbonate from CO₂ and methanol: A review[J]. *Green Chemistry*, 2022, 24(3): 1067-1089.
- [4] CHANG K, ZHANG H, CHENG M J, *et al.* Application of ceria in CO₂ conversion catalysis[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10: 613-631.
- [5] XIAO X (肖雪), LU P (路嫔), HAN Y Y (韩媛媛), *et al.* Thermodynamics of dimethyl carbonate synthesis from carbon dioxide and methanol[J]. *Natural Gas Chemical Industry (天然气化工)*, 2007, 174(2): 34-37.
- [6] 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.
- [7] SUN W, ZHENG L, WANG Y Q, *et al.* Study of thermodynamics and experiment on direct synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide and methanol over yttrium oxide[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(10): 4281-4290.
- [8] ZHAO T S (赵天生), HAN Y Z (韩怡卓), SUN Y H (孙予罕). Thermodynamic estimation of direct synthesis of DMC from CH₃OH and CO₂[J]. *Natural Gas Chemical Industry (天然气化工)*, 1998, 23(5): 54-58.
- [9] KABRA S K, TURPEINEN E, KEISKI R L, *et al.* Direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide: A thermodynamic and experimental study[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2016, 117: 98-107.
- [10] SHI J G (史建公), LIU Z J (刘志坚), LIU C S (刘春生). Research progress in synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide[J]. *Sino-Global Energy (中外能源)*, 2019, 24(10): 49-71.
- [11] MARIN C M, LEI L, BHALKIKAR A, *et al.* Kinetic and mechanistic investigations of the direct synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide over ceria nanorod catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2016, 340: 295-301.
- [12] LIU B, LI C M, ZHANG G Q, *et al.* Oxygen vacancy promoting dimethyl carbonate synthesis from CO₂ and methanol over Zr-doped CeO₂ nanorods[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(11): 10446-10456.
- [13] HE Z H, SUN Y C, WEI Y Y, *et al.* Synthesis of dimethyl carbonate from CO₂ and methanol over CeO₂ nanoparticles/Co₃O₄ nanosheets[J]. *Fuel*, 2022, 325: 124945.
- [14] FU Z W, YU Y H, LI Z, *et al.* Surface reduced CeO₂ nanowires for direct conversion of CO₂ and methanol to dimethyl carbonate: Catalytic performance and role of oxygen vacancy[J]. *Catalysts*, 2018, 8(4): 164.
- [15] FU Z W, ZHONG Y Y, YU Y H, *et al.* TiO₂-doped CeO₂ nanorod catalyst for direct conversion of CO₂ and CH₃OH to dimethyl carbonate: Catalytic performance and kinetic study[J]. *ACS Omega*, 2018, 3(1): 198-207.
- [16] XU S Y, CAO Y X, LIU Z M. Dimethyl carbonate synthesis from CO₂ and methanol over CeO₂-ZrO₂ catalyst[J]. *Catalysis Communications*, 2022, 162: 106397.
- [17] KULAL N, BHAT S S, HUGAR V, *et al.* Integrated DFT and experimental study on Co₃O₄/CeO₂ catalyst for direct synthesis of dimethyl carbonate from CO₂[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2023, 67: 102323.
- [18] LIU H O, ZHU D Y, JIA B, *et al.* Study on catalytic performance and kinetics of high efficiency CeO₂ catalyst prepared by freeze drying for the synthesis of dimethyl carbonate from CO₂ and methanol[J]. *Chemical Engineering Science*, 2022, 254: 117614.
- [19] HONDA M, TAMURA M, NAKAGAWA Y, *et al.* Organic carbonate synthesis from CO₂ and alcohol over CeO₂ with 2-cyanopyridine: Scope and mechanistic studies[J]. *Journal of Catalysis*, 2014, 318: 95-107.
- [20] SANTOS B A V, PEREIRA C S M, SILVA V M T M, *et al.* Kinetic study for the direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and CO₂ over CeO₂ at high pressure conditions[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2013, 455: 219-226.
- [21] PU Y F, XUAN K, WANG F, *et al.* Synthesis of dimethyl carbonate from CO₂ and methanol over a hydrophobic Ce/SBA-15 catalyst[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(48): 27216-27226.
- [22] UNNIKRISHNAN P, DARBHA S. Direct synthesis of dimethyl carbonate from CO₂ and methanol over CeO₂ catalysts of different morphologies[J]. *Journal of Chemical Sciences*, 2016, 128(6): 957-965.
- [23] KUMAR P, WITH P, SRIVASTAVA V C, *et al.* Conversion of carbon dioxide along with methanol to dimethyl carbonate over ceria catalyst[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2015, 3(4): 2943-2947.
- [24] WANG S P, ZHAO L F, WANG W, *et al.* Morphology control of ceria nanocrystals for catalytic conversion of CO₂ with methanol[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(12): 5582-5588.
- [25] ZHAO S Y, WANG P, ZHAO Y J, *et al.* An *in situ* infrared study of dimethyl carbonate synthesis from carbon dioxide and methanol over well-shaped CeO₂[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2017, 28(1): 65-69.
- [26] ZHANG J Y, HUANG S Y, ZHAO Y J, *et al.* CeO₂ hollow nanosphere for catalytic synthesis of dimethyl carbonate from CO₂ and methanol: The effect of cavity effect on catalytic performance[J]. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2020, 16(1): e2554.
- [27] MARCINIAK A A, HENRIQUE F J F S, DE LIMA A F F, *et al.* What are the preferred CeO₂ exposed planes for the synthesis of dimethyl carbonate? Answers from theory and experiments[J]. *Molecular Catalysis*, 2020, 493: 111053.
- [28] KUAN W F, YU W Y, TU F Y, *et al.* Facile reflux preparation of defective mesoporous ceria nanorod with superior catalytic activity for direct carbon dioxide conversion into dimethyl carbonate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 430: 132941.
- [29] AL-DARWISH J, SENTER M, LAWSON S, *et al.* Ceria nanostructured catalysts for conversion of methanol and carbon dioxide to dimethyl carbonate[J]. *Catalysis Today*, 2020, 350: 120-126.
- [30] LI L, LIU W X, CHEN R H, *et al.* Atom-economical synthesis of dimethyl carbonate from CO₂: Engineering reactive frustrated Lewis pairs on ceria with vacancy clusters[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(51): e202214490.
- [31] WANG S P, ZHOU J, ZHAO S Y, *et al.* Enhancements of dimethyl carbonate synthesis from methanol and carbon dioxide: The *in situ* hydrolysis of 2-cyanopyridine and crystal face effect of ceria[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2015, 26(9): 1096-1100.
- [32] TAMBOLI A H, SUZUKI N, TERASHIMA C, *et al.* Direct dimethyl carbonates synthesis over CeO₂ and evaluation of catalyst morphology role in catalytic performance[J]. *Catalysts*, 2021, 11(2): 223.
- [33] KULTHANANAT T, KIM-LOHSOONTORN P, SEEHARAJ P. Ultrasonically assisted surface modified CeO₂ nanospindle catalysts for conversion of CO₂ and methanol to DMC[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2022, 90: 106164.
- [34] ZHENG Q X, NISHIMURA R, SATO Y, *et al.* Dimethyl carbonate (DMC) synthesis from methanol and carbon dioxide in the presence of ZrO₂ solid solutions and yield improvement by applying a natural convection circulation system[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429: 132378.
- [35] PRYMAK I, PRYMAK O, WANG J H, *et al.* Phosphate functionalization of CeO₂-ZrO₂ solid solutions for the catalytic formation of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide[J]. *ChemCatChem*, 2018, 10(2): 391-394.

- [36] TAMBOLI A H, CHAUGULE A A, GOSAVI S W, *et al.* Ce_xZr_{1-x}O₂ solid solutions for catalytic synthesis of dimethyl carbonate from CO₂: Reaction mechanism and the effect of catalyst morphology on catalytic activity[J]. *Fuel*, 2018, 216: 245-254.
- [37] WADA S, OKA K, WATANABE K, *et al.* Catalytic conversion of carbon dioxide into dimethyl carbonate using reduced copper-cerium oxide catalysts as low as 353 K and 1.3 MPa and the reaction mechanism[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2013, 1: 8.
- [38] KUMAR P, MATOH L, KAUR R, *et al.* Synergic effect of manganese oxide on ceria based catalyst for direct conversion of CO₂ to green fuel additive: Catalytic activity and thermodynamics study[J]. *Fuel*, 2021, 285: 119083.
- [39] WOTZKA A, DÜHREN R, SUHRBIER T, *et al.* Adsorptive capture of CO₂ from air and subsequent direct esterification under mild conditions[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(13): 5013-5017.
- [40] PAWAR A A, LEE D, CHUNG W J, *et al.* Understanding the synergy between MgO-CeO₂ as an effective promoter and ionic liquids for high dimethyl carbonate production from CO₂ and methanol[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 395: 124970.
- [41] YANG G L, JIA A Z, LI J D. Investigation of synthesis parameters to fabricate CeO₂ with a large surface and high oxygen vacancies for dramatically enhanced performance of direct DMC synthesis from CO₂ and methanol[J]. *Molecular Catalysis*, 2022, 528: 112471.
- [42] WANG Z Q, ZHANG M J, HU X B, *et al.* CeO_{2-x} quantum dots with massive oxygen vacancies as efficient catalysts for the synthesis of dimethyl carbonate[J]. *Chem Commun*, 2020, 56(3): 403-406.
- [43] CHEN Y D, WANG H, QIN Z X, *et al.* Ti_xCe_{1-x}O₂ nanocomposites: A monolithic catalyst for the direct conversion of carbon dioxide and methanol to dimethyl carbonate[J]. *Green Chemistry*, 2019, 21: 4642-4649.
- [44] CHEN Y D, LI Y, CHEN W, *et al.* Continuous dimethyl carbonate synthesis from CO₂ and methanol over Bi_xCe_{1-x}O₈ monoliths: Effect of bismuth doping on population of oxygen vacancies, activity, and reaction pathway[J]. *Nano Research*, 2021, 15(2): 1366-1374.
- [45] DANIEL C, SCHUURMAN Y, FARRUSSENG D. Surface effect of nano-sized cerium-zirconium oxides for the catalytic conversion of methanol and CO₂ into dimethyl carbonate[J]. *Journal of Catalysis*, 2021, 394: 486-494.
- [46] ZHANG M, XU Y H, WILLIAMS B L, *et al.* Catalytic materials for direct synthesis of dimethyl carbonate (DMC) from CO₂[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 279: 123344.
- [47] FARIA D J, MOREIRA DOS SANTOS L, BERNARD F L, *et al.* Dehydrating agent effect on the synthesis of dimethyl carbonate (DMC) directly from methanol and carbon dioxide[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(57): 34895-34902.
- [48] HONDA M, TAMURA M, NAKAGAWA Y, *et al.* Ceria-catalyzed conversion of carbon dioxide into dimethyl carbonate with 2-cyanopyridine[J]. *ChemSusChem*, 2013, 6(8): 1341-1344.
- [49] BANSODE A, URAKAWA A. Continuous DMC synthesis from CO₂ and methanol over a CeO₂ catalyst in a fixed bed reactor in the presence of a dehydrating agent[J]. *ACS Catalysis*, 2014, 4(11): 3877-3880.
- [50] STOIAN D, BANSODE A, MEDINA F, *et al.* Catalysis under microscope: Unraveling the mechanism of catalyst de- and re-activation in the continuous dimethyl carbonate synthesis from CO₂ and methanol in the presence of a dehydrating agent[J]. *Catalysis Today*, 2017, 283: 2-10.
- [51] WANG S P, ZHOU J J, ZHAO S Y, *et al.* Enhancement of dimethyl carbonate synthesis with *in situ* hydrolysis of 2,2-dimethoxy propane[J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2016, 39(4): 723-729.
- [52] TOMISHIGE K, KUNIMORI 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: 103-109.
- [53] SAADA R, KELLICI S, HEIL T, *et al.* Greener synthesis of dimethyl carbonate using a novel ceria-zirconia oxide/graphene nanocomposite catalyst[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 168: 353-362.
- [54] ZHANG Z F, LIU Z W, LU J, *et al.* Synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide and methanol over Ce_xZr_{1-x}O₂ and [EMIM]Br/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(4): 1981-1988.
- [55] TAMURA M, WAKASUGI H, SHIMIZU K *et al.* Efficient and substrate-specific hydration of nitriles to amides in water by using a CeO₂ catalyst[J]. *Chemistry*, 2011, 17(41): 11428-11431.
- [56] ZHAO X F (赵晓甫), ZHANG Y C (张月成), ZHANG H Y (张宏宇), *et al.* Progress on hydration of nitriles to amides catalyzed by transition metal oxides[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2016, 35(7): 2071-2080.
- [57] TAMURA M, SATSUMA A, SHIMIZU K. CeO₂-catalyzed nitrile hydration to amide: Reaction mechanism and active sites[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2013, 3(5): 1386-1393.
- [58] OHNO H, IKHLAYEL M, TAMURA M, *et al.* Direct dimethyl carbonate synthesis from CO₂ and methanol catalyzed by CeO₂ and assisted by 2-cyanopyridine: A cradle-to-gate greenhouse gas emission study[J]. *Green Chemistry*, 2021, 23(1): 457-469.
- [59] STOIAN D, MEDINA F, URAKAWA A. Improving the stability of CeO₂ catalyst by rare earth metal promotion and molecular insights in the dimethyl carbonate synthesis from CO₂ and methanol with 2-cyanopyridine[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(4): 3181-3193.