

메탄올과 초임계 이산화탄소로부터 K_2CO_3/ZrO_2 촉매를 이용한 디메틸카보네이트 (Dimethyl Carbonate) 합성

홍승태 · 박형상 · 임종성 · 유기풍[†]

서강대학교 화공생명공학과
121-742 서울시 마포구 신수동 1
(2008년 1월 2일 접수, 2008년 4월 14일 채택)

Synthesis of Dimethyl Carbonate from Methanol and Supercritical Carbon Dioxide over K_2CO_3/ZrO_2 Catalysts

Seung Tae Hong, Hyung Sang Park, Jong Sung Lim and Ki-Pung Yoo[†]

Department of Chemical & Biomolecular Engineering, Sogang University, 1 Sinsu-dong, Mapo-gu, Seoul 121-742, Korea
(Received 2 January 2008, accepted 14 April 2008)

요 약

메탄올과 초임계 이산화탄소를 이용하여 K_2CO_3/ZrO_2 촉매상에서 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC)를 합성하였다. K_2CO_3 를 함침법으로 지르코니아에 담지시켜 촉매를 제조하였다. 673 K에서 소성했을 때, 칼륨 성분이 지르코니아 표면에 최대한 고르게 분산되었다. 단사정계(monoclinic)의 결정 구조를 갖는 지르코니아 자체는 DMC 생성에 대한 활성이 없었지만 K_2CO_3 를 담지시켰을 경우 촉매 성능이 향상되었다. 촉매 외에 촉진제로 CH_3I 를 사용하였다. 촉매와 촉진제의 사용은 DMC 생성을 향상시키는데 중요한 역할을 하였다. 촉매와 촉진제를 적정량 사용하였을 경우 DMC 생성량을 향상시킬 수 있었지만 과량으로 사용했을 경우 DMC 생성 외에 다른 부반응에도 영향을 미쳤다. 메탄올과 초임계 이산화탄소로부터 DMC 생성에 대한 촉매와 촉진제의 영향 및 그 반응 메커니즘을 제시하였다.

Abstract – The synthesis of dimethyl carbonate (DMC) from methanol and supercritical carbon dioxide over K_2CO_3/ZrO_2 catalysts have been studied. The catalysts were prepared by impregnating ZrO_2 with an aqueous K_2CO_3 solution. The optimum calcination temperature to disperse K species on the ZrO_2 surface was found to be 673 K. Monoclinic ZrO_2 was not active, as itself, for the DMC production. However, when the K_2CO_3 was impregnated on the ZrO_2 , the catalytic performance was improved. Besides the catalyst, CH_3I was used as a promoter. The CH_3I promoter as well as the K_2CO_3/ZrO_2 catalyst was found to take an important role to improve the production of DMC. The optimum quantities for the catalyst and the promoter were estimated. The effect of the catalyst and the promoter for the DMC synthesis from methanol and supercritical carbon dioxide was investigated and the reaction mechanism was proposed.

Key words: Dimethyl Carbonate, Supercritical Carbon Dioxide, Methanol, Zirconia, K_2CO_3

1. 서 론

디메틸카보네이트(dimethyl carbonate, DMC)는 독성이 없고 생분해성이 큰 환경 친화적인 화학 물질로서 다양한 용도의 화학 반응에 활성을 갖는 중간물질(intermediates)로 사용되고 있다. 최근에는 맹독성과 부식성이 강한 포스젠(phosgene)이나 디메틸황산(dimethyl sulfate)의 대체 시약으로 많은 관심을 받고 있다[1]. 특히 DMC는 산소 함량이 53%나 되어서 현재 내연기관의 옥탄가 향상제로 사용되고 있는 유해한 물질인 메틸트르부틸에테르(methyl tert-

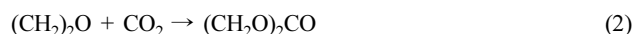
butyl ether, MTBE)의 대체 물질로서 중요한 역할을 할 것으로 기대되고 있다[2].

지금까지 알려진 대표적인 DMC 합성 방법으로는 다음과 같이 네 가지 공정이 있다.

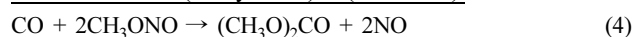
포스젠-메탄올법:



에스테르 교환법:



메틸나이트라이트(methylnitrite)법 (UBE 공정):

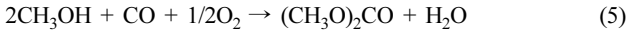


[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: kpyoo@sogang.ac.kr

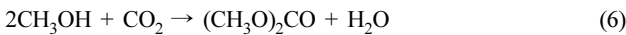
[‡]이 논문은 서강대학교 최충송 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

메탄올 산화법:



포스젠-메탄올법은 원료 물질의 독성이 강해서 심각한 장치 부식 문제가 발생할 뿐만 아니라 생산 비용도 많이 들어서 점점 사용이 줄어들고 있다. 에스테르 교환법은 촉매의 개선을 위한 연구가 활발히 진행되어왔지만 경제적인 실용성이 떨어지고 있다. 메틸나이트라이트(methylnitrite)법은 팔라듐(Pd) 촉매와 알킬나이트라이트(alkyl nitrite)를 사용하는 공정으로 일본의 UBE사에 의해 개발되었다. UBE 공정은 가장 경제성이 있는 공정으로 상용화가 진행되고 있다. 메탄올 산화법은 1980년대에 개발된 포스젠 대체 공정으로서 상용화를 위한 연구가 활발히 진행되어오고 있다 [3-7]. 메탄올 산화법에서는 팔라듐(Pd)과 구리(Cu)가 촉매로서 많이 사용되는데, 촉매의 할로겐염들은 장치를 심하게 부식시킬 뿐만 아니라 수명도 짧아서 많은 문제점들이 있다 [4]. 또한 생성물을 회수하는데 있어서도 문제점들이 있다.

DMC를 메탄올과 이산화탄소로부터 직접 합성할 수 있다는 연구 결과들도 발표되고 있다 [8-12]. 무해하고 저렴한 이산화탄소와 메탄올로부터 DMC를 합성한다면, 기존의 독성 물질을 사용하는 공정을 대체할 수 있을 뿐만 아니라, 인간의 건강과 환경을 우선시하는 ‘친환경 화학(Green Chemistry)’으로서 각광받을 수 있다.



Fujimoto 등[13]은 지르코니아 촉매상에서 메탄올과 이산화탄소로부터 DMC가 선택적으로 합성될 수 있다고 보고하였다. 메탄올과 이산화탄소를 이용한 DMC의 직접 합성에 있어서 K₂CO₃가 염기촉매로 작용하고 CH₃I가 촉진제(promoter)로 작용하는 반응 메커니즘을 우리의 이전 연구에서 이미 제시한 바 있다[14].

이번 연구에서는 메탄올과 초임계 이산화탄소로부터 DMC를 직접 합성하기 위해 지르코니아에 K₂CO₃를 담지시킨 촉매를 사용하였으며, 촉매의 영향뿐만 아니라 촉진제로 사용된 CH₃I의 영향도 조사하였다.

2. 실험

2-1. 촉매 제조

촉매의 지지체로서 지르코니아(ZrO₂, Aldrich, powder < 5 micron, 99%)를 사용하였다. 지르코니아에 담지시킬 활성 성분으로는 K₂CO₃(Sigma-Aldrich, 99+%)를 사용하였다. K₂CO₃ 수용액에 지르코니아 분말을 잠기게 해서 K₂CO₃가 지르코니아 표면에 담지되도록 함침법을 이용해 촉매를 제조하였다. K₂CO₃를 지르코니아 표면에 담지시킨 후 373 K으로 온도가 유지되는 오븐에서 24시간 동안 수분을 제거하였다. 건조된 촉매들은 공기 분위기의 로(furnace) 안에 넣고 473~773 K 범위의 온도에서 3시간 동안 소성(calcination)하였다.

2-2. DMC 합성

DMC 합성 실험 장치는 Fig. 1에 나타내었다. 고압용 오토클레이브(autoclave, 50.0 ml 내부 부피, 스테인리스강(stainless steel))가 반응기로 사용되었다. 5 g의 메탄올과 적정량의 촉매와 촉진제(CH₃I, Sigma-Aldrich, 99.5%)를 반응기에 채운 다음 상온에서 이산화탄소

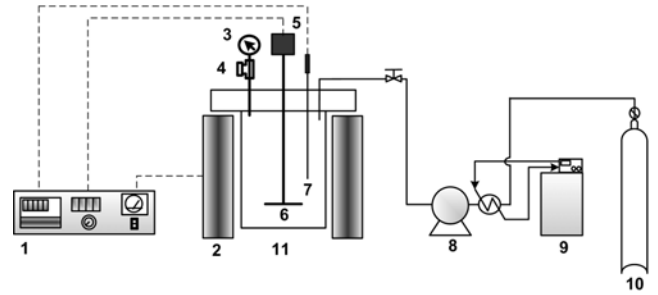


Fig. 1. Experimental apparatus for DMC synthesis from methanol and supercritical CO₂.

- | | |
|-------------------|------------------------------|
| 1. Control box | 7. Thermocouple |
| 2. Furnace | 8. Pump |
| 3. Pressure | 9. Circulator |
| 4. Rupture | 10. CO ₂ cylinder |
| 5. Magnetic drive | 11. Autoclave |
| 6. Impeller | |

를 주입하여 내부의 공기를 배출하고 5 MPa까지 압력을 올렸다. 반응기 내부의 온도를 원하는 온도까지 올려서 맞춘 다음 이산화탄소를 주입하여 원하는 압력으로 맞추었다. 반응 혼합물들은 임펠러에 의해 혼합되었다. 반응은 403~413 K의 온도 범위와 20 MPa의 압력에서 4시간 동안 진행되었다. 반응 생성물들은 FID 검출기가 장착된 가스 크로마토그래피(HP-6890)를 사용하여 분석하였다.

2-3. 촉매의 특성 분석

주사전자현미경(SEM, JSM-6700F)을 이용하여 K₂CO₃/ZrO₂ 촉매 표면과 입자 크기를 관찰하였다. 지르코니아 표면의 성분들을 분석하기 위해서 X선 광전자 분광법(XPS, SIGMA PROBE(ThermoVG, U.K.), Al-Kα, 15 kV, 100 W)을 사용하였다. 샘플들은 챔버(chamber) 내에서 5×10⁻⁹ Torr의 압력으로 배기시킨 후 측정하였다. 모든 시그널들은 C1s 피크(284.6 eV)를 기준으로 보정하였다. 지르코니아 및 촉매의 결정 구조를 확인하기 위해 X선 회절 분석기(XRD, Rigaku, Cu-Kα, Ni filter, 30 kV, 20 mA)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

먼저 촉매 제조시 소성온도의 영향을 살펴보았다. Fig. 2는 K₂CO₃/ZrO₂ 촉매의 소성온도 변화에 대한 DMC 생성량의 변화를 보여준다. 5.0 g의 메탄올과 과량의 이산화탄소가 반응물로 사용되었으며, 1.0 g의 K₂CO₃/ZrO₂ 촉매와 0.5 g의 CH₃I 촉진제가 반응 혼합물에 첨가되었다. K₂CO₃/ZrO₂ 몰비는 0.27로 고정하였다. DMC 생성량은 촉매의 소성온도 증가에 따라 증가하다가 673 K 이상에서는 더 이상 증가하지 않았다. 따라서 촉매의 소성 온도는 673 K로 고정시켰다.

Fig. 3은 소성온도 변화에 대한 K₂CO₃/ZrO₂ 촉매의 SEM 사진이다. 각 샘플들은 Fig. 2에서 사용되었던 촉매들이다. 지르코니아의 평균 입자크기는 약 400 nm이었다. 지르코니아에 담지된 칼륨(K) 성분을 SEM으로 확인할 수는 없지만, 473 K에서 소성했을 경우에는 K₂CO₃가 수용액 상태에서 수분이 완전히 제거되지 않은 채 지르코니아 표면에 묻쳐 있음을 알 수 있다. SEM 사진에 의하면 최소한 573 K 이상에서 소성했을 때, 수분이 완전히 제거되고 칼륨 성분이 지르코니아 표면에 고르게 분산됨을 알 수 있다.

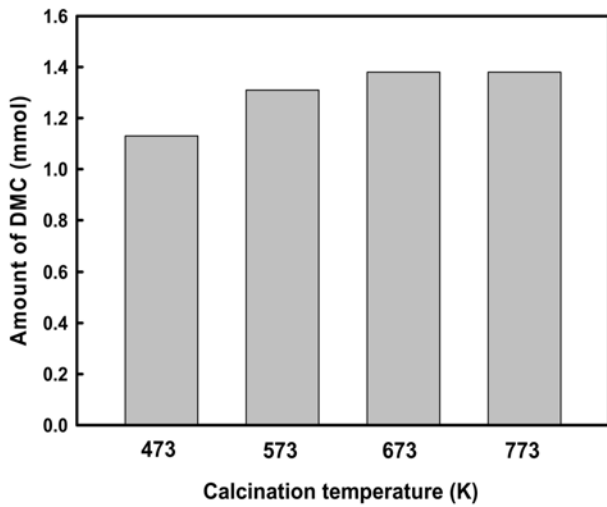


Fig. 2. Effect of the calcination temperature of K_2CO_3/ZrO_2 catalyst on the production of DMC. 5.0 g methanol and excess CO_2 was used as reactants. 1.0 g catalyst and 0.5 g CH_3I were added to the reaction mixture. The molar ratio of K_2CO_3/ZrO_2 was fixed on 0.27. The reaction was carried out at 403–413 K and 20 MPa for 4 h.

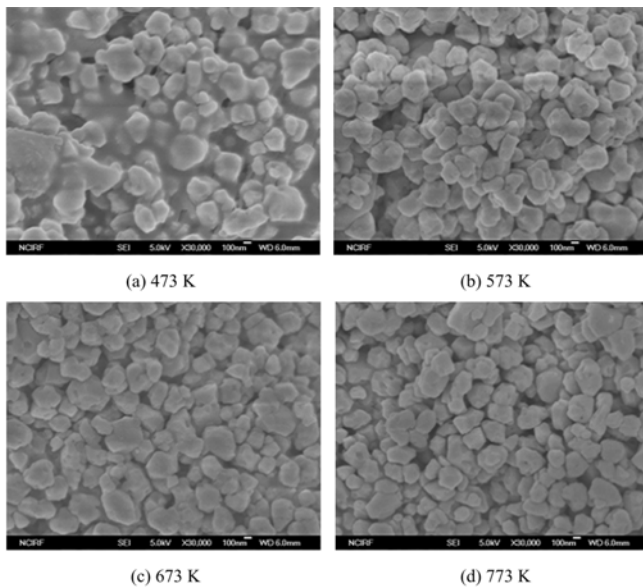


Fig. 3. SEM photographs of the K_2CO_3/ZrO_2 catalysts with increasing the calcination temperature. The molar ratio of K_2CO_3/ZrO_2 was fixed on 0.27.

소성온도의 변화에 대한 지르코니아 표면의 변화를 조사하기 위해 XPS 분석을 하였다. Fig. 4에 소성온도 변화에 대한 K_2CO_3/ZrO_2 촉매의 Zr $3d_{5/2}$ 레벨에 대한 XPS 스펙트라(spectra)를 나타내었다. 각 샘플들은 Fig. 2와 3에서 사용되었던 촉매들과 같은 것들이다. 시그널 (a)는 순수한 지르코니아에 대한 피크(182.1 eV)이다. K_2CO_3 를 지르코니아에 담지시킨 후에는 모든 촉매들에 대해서 시그널들이 보다 낮은 결합에너지 쪽으로 이동하였다. 이것은 지르코니아 표면이 K_2CO_3 의 담지에 의해 변화가 생겼음을 의미한다. 지르코늄(Zr)의 결합에너지가 약 1.0 eV 정도 감소한 것은 지르코늄의 전자 밀도가 증가하였기 때문인데, 이는 칼륨 성분이 지르코니아 표면에 화학적으로 작용하고 있음을 의미한다. 473 K에서 소성한 경우

화학공학 제46권 제3호 2008년 6월

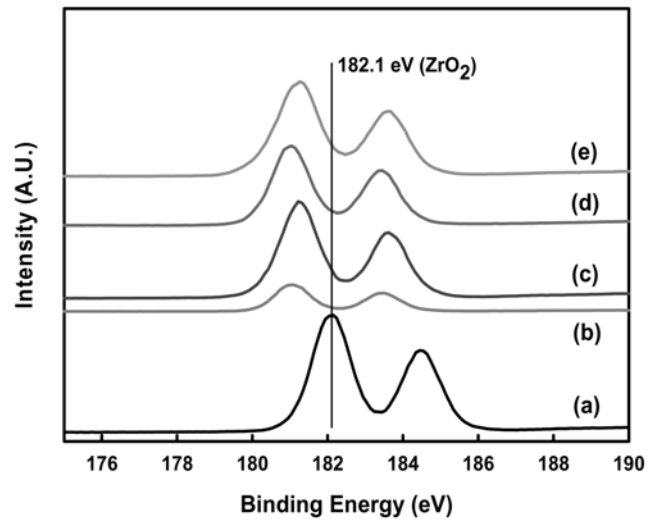


Fig. 4. XPS spectra of Zr $3d_{5/2}$ levels on the K_2CO_3/ZrO_2 catalysts with increasing the calcination temperature: (a) pure ZrO_2 (b) 473 K (c) 573 K (d) 673 K (e) 773 K.

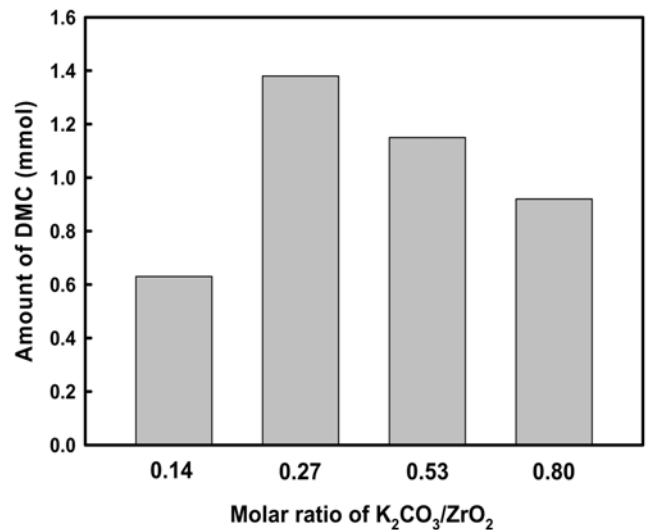


Fig. 5. Effect of the molar ratio of K_2CO_3/ZrO_2 on the production of DMC. 5.0 g methanol and excess CO_2 was used as reactants. 1.0 g catalyst and 0.5 g CH_3I were added to the reaction mixture. All the catalysts were calcined at 673 K. The reaction was carried out at 403–413 K and 20 MPa for 4 h.

에는 지르코늄의 피크(peak) 세기가 감소하였는데, Fig. 3의 SEM 사진에서 나타났듯이 K_2CO_3 가 수분이 완전히 제거되지 않고 뭉친 상태로 지르코니아 표면을 덮고 있어서 나타나는 현상이다. 573 K 이상에서 소성한 경우에는 수분이 완전히 제거되고 칼륨 성분이 지르코니아 표면에 고르게 분산됨에 따라 지르코늄의 피크 세기가 다시 증가하였다.

K_2CO_3 의 최적 담지량을 알아보기 위해 K_2CO_3/ZrO_2 몰비의 변화에 대한 DMC 생성량의 변화를 조사하였다. Fig. 5는 K_2CO_3/ZrO_2 몰비가 0.14에서부터 0.80까지 증가할 때의 DMC 생성량의 변화를 보여주고 있다. 반응 조건은 앞에서와 동일하다. K_2CO_3/ZrO_2 몰비가 0.27일 때 DMC가 가장 많이 생성되었으며, K_2CO_3 의 몰비가 0.27보다 더 많이 담지되었을 때는 DMC 생성량이 감소하였다.

순수한 지르코니아를 촉매로 사용하여 메탄올과 이산화탄소로부터

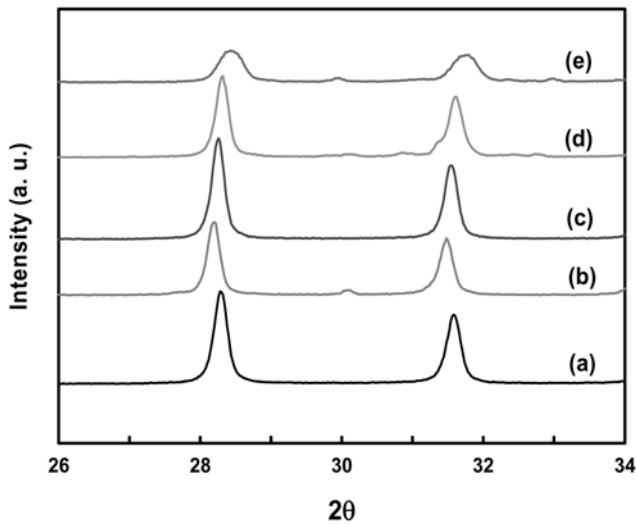


Fig. 6. X-ray diffraction patterns for the K₂CO₃/ZrO₂ catalysts with an increase in the molar ratio of K₂CO₃/ZrO₂: (a) Pure ZrO₂ (b) 0.14 (c) 0.27 (d) 0.53 (e) 0.80.

터 DMC를 합성할 수도 있는데, 이 때 지르코니아 표면의 약산점과 약염기점들이 DMC 생성과 관련이 있다[13, 15]. 그러나 이번 실험에서 촉매로서 지르코니아만을 사용했을 경우에는 촉진제(CH₃I)를 첨가했음에도 불구하고 DMC가 GC로 감지될 정도로 생성되지 않았다. Fig. 6은 지르코니아에 담지된 K₂CO₃의 증가에 대한 XRD 패턴을 보여주고 있다. Fig. 6에서 나타나는 2개의 피크는 지르코늄의 단사정계(monoclinic) 결정 구조를 가리킨다. 지르코늄의 준안정(metastable) 정방정계(tetragonal) 결정 구조가 DMC 생성과 관련이 있다고 알려져 있지만 우리가 사용한 지르코니아에서는 준안정 정방정계 결정 구조를 확인할 수가 없었다. 이러한 이유 때문에 지르코니아만 촉매로 사용하였을 경우 DMC가 생성되지 않은 것으로 사료된다. 그러나 단사정계 결정 구조를 가진 지르코니아일지라도 K₂CO₃를 담지하였을 경우에는 DMC 생성량이 향상되었다. Fig. 6에서 K₂CO₃/ZrO₂의 몰비가 0.27보다 커질 경우 지르코니아의 피크 폭이 넓어지고 세기도 감소하였다. 이 때는 Fig. 5에서도 나타났듯이 DMC 생성량도 감소하였다. 과량의 K₂CO₃가 지르코니아에 담지되었을 때, 지르코니아 피크 모양이 변하면서 세기가 감소한 것은 칼륨 성분이 지르코니아 표면을 큰 덩어리 상태로 많이 덮고 있기 때문이다. 칼륨 성분이 보다 작은 크기로 지르코니아 표면에 고르게 분산될 수록 DMC 생성량은 증가하였다. 단사정계 결정 구조를 갖는 지르코니아는 DMC 생성에 대한 활성이 없지만 K₂CO₃가 담지될 경우 DMC 생성에 대한 촉매 활성을 가지게 되었다. 지르코니아 표면에 칼륨 성분이 고르게 분산되면 표면의 염기도가 향상되어 DMC 생성률이 향상된 것으로 사료된다. 또한 지르코니아는 활성 물질 지지체로서의 역할을 하였지만, 칼륨 성분들이 고르게 분산되었을 때, 변화된 구조에서 나타나는 지르코니아 자체의 산염기 성질들도 DMC 생성에 기여했을 수도 있다.

촉매의 양을 변화시켜가면서 DMC 생성에 미치는 영향을 조사하여 Fig. 7에 나타내었다. 반응 조건은 앞에서와 동일하다. 촉매가 1.00 g까지 증가함에 따라 DMC 생성량은 증가하였으나, 촉매가 더 이상 늘어났을 때에는 DMC 생성량이 감소하였다. 메탄올과 이산화탄소로부터 DMC의 직접 합성 반응에서는 주반응 (식 (7)-(9)의

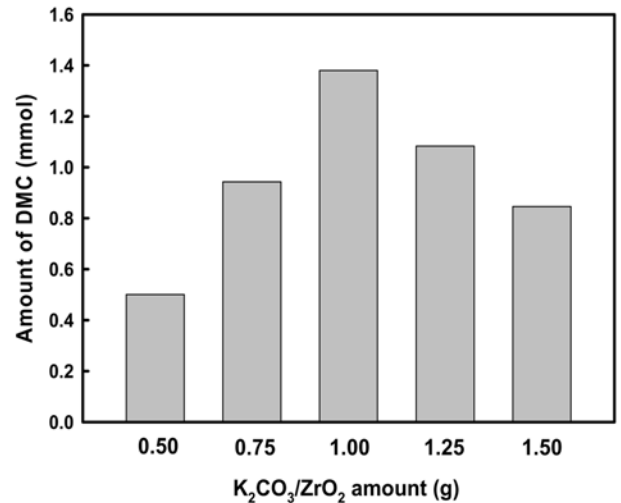
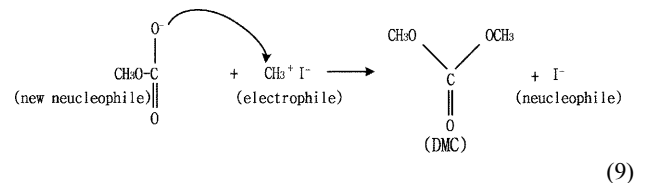
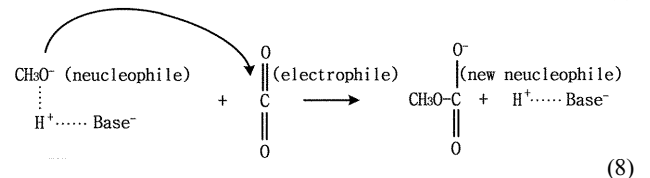
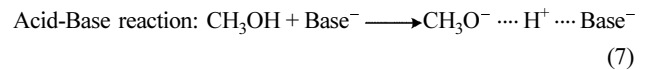
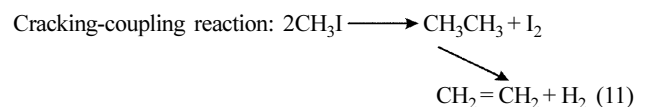
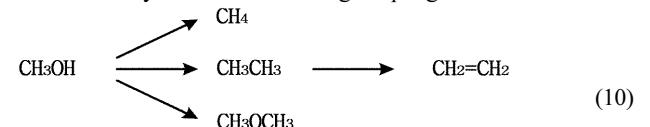


Fig. 7. Effect of the amount of K₂CO₃/ZrO₂ catalyst on the production of DMC. 5.0 g methanol and excess CO₂ was used as reactants. 0.5 g CH₃I was added to the reaction mixture. All the catalysts were calcined at 673 K. The molar ratio of K₂CO₃/ZrO₂ was fixed on 0.27. The reaction was carried out at 403-413 K and 20 MPa for 4 h.

생성물로서 DMC가 생성되기도 하지만, 그 외에 메탄올과 CH₃I의 크래킹-커플링(cracking-coupling) 반응이나 메탄올의 탈수반응과 같은 부반응(식 (10), (11)들)에 의해서 C1, C2 화합물들이 부산물로 생성되기도 한다 [14]. 촉매가 적정량 이상 과량으로 첨가될 경우 DMC 합성의 주반응 외에 다른 부반응들에도 영향을 미치기 때문에 DMC 생성량이 감소한 것으로 사료된다.



Methanol dehydration and cracking-coupling reaction:



촉진제로 사용된 CH₃I가 DMC 생성에 미치는 영향을 알아보기 위해 CH₃I의 양을 변화시켜가면서 DMC의 합성 반응을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. K₂CO₃/ZrO₂ 몰비가 0.27인 촉매

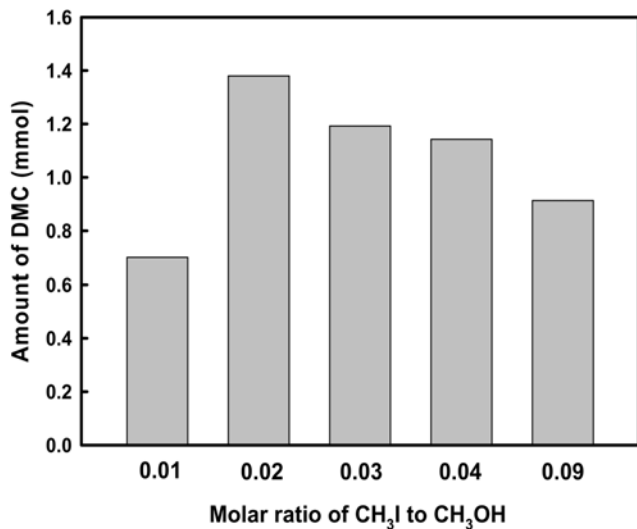


Fig. 8. Effect of the molar ratio of CH₃I/CH₃OH on the production of DMC. 5.0 g methanol and excess CO₂ was used as reactants. 1.0 g catalyst was added to the reaction mixture. All the catalysts were calcined at 673 K. The molar ratio of K₂CO₃/ZrO₂ was fixed on 0.27. The reaction was carried out at 403-413 K and 20 MPa for 4 h.

1.00 g이 반응 혼합물에 첨가되었다. CH₃I/CH₃OH 몰비는 0.01부터 0.09까지 변화시켰다. CH₃I/CH₃OH 몰비가 0.02일 때 DMC가 가장 많이 생성되었으며, CH₃I가 그 이상 첨가되었을 경우에는 DMC 생성량이 감소하였다. 과량의 CH₃I가 첨가되었을 때 DMC 생성량이 감소한 이유는 CH₃I 중 일부가 부생성물인 디메틸에테르(dimethyl ether, DME)의 생성 반응(식 (12))에 참여하였기 때문이다[14].

4. 결 론

디메틸카보네이트(dimethyl carbonate, DMC)를 합성하는데 있어서 기존의 독성 원료들 대신 저렴하고 독성이 없는 메탄올과 이산화탄소를 원료로 사용하였다. K₂CO₃를 함침법으로 지르코니아에 담지시킨 K₂CO₃/ZrO₂를 촉매로 사용하였다. K₂CO₃를 담지한 후 673 K에서 소성했을 때, 칼륨 성분이 지르코니아 표면에 최대한 고르게 분산되었고 DMC 생성량도 가장 많았다. 단상정계 결정 구조를 갖는 지르코니아 자체는 DMC 생성에 대한 활성이 없었지만 K₂CO₃를 담지시켰을 경우 촉매 성능이 향상되었다. 지르코니아 표면에 칼륨 성분이 고르게 분산되면 표면의 염기도가 향상되어 DMC 생성률이 향상된 것으로 사료된다. 촉매 외에 촉진제로 CH₃I를 사용하였는데, 촉매와 함께 반응 혼합물에 첨가하였을 때 DMC 생성이 향상되었다. 촉매와 촉진제를 적정량 사용하였을 경우 DMC 생성량을 향상시킬 수 있었지만 과량으로 사용했을 경우 DMC 생성 외에 다른 부반응에도 영향을 미쳤다.

감 사

본 연구는 서강대학교 BK21 사업의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다. 아울러 본 논문은 최청송 교수님의 정년퇴임을 기념하여 작성되었으며 최교수님께서 보여주신 학문의 열정과 지도에 감사 드리며 명예로운 정년퇴임을 진심으로 축하 드립니다.

참고문헌

1. Ono, Y., "Catalysis in the Promotion and Reactions of Dimethyl Carbonate, An Environmentally Benign Building Block," *Appl. Catal. A*, **155**, 133-166(1997).
2. Pacheco, M. A. and Marshall, C. L., "Review of Dimethyl Carbonate (DMC) Manufacture and Its Characteristics as a Fuel Additive," *Energ. Fuels*, **11**, 2-29(1997).
3. King, S. T., "Reaction Mechanism of Oxidative Carbonylation of Methanol to Dimethyl Carbonate in Cu-Y Zeolite," *J. Catal.*, **161**, 530-538(1996).
4. Filardo, L., Galia, A., Rivetti, F., Scialdone, O. and Silvestri, G., "Catalytic Systems Based on Transition Metals for the Carbonylation of Methanol to Dimethylcarbonate," *Electrochim. Acta*, **42**, 1961-1965(1997).
5. Yanji, W., Xinqiang, Z., Baoguo, Y., Bingchang, Z. and Jinsheng, C., "Synthesis of Dimethyl Carbonate by Gas-phase Oxidative Carbonylation of Methanol on the Supported Solid Catalyst, I. Catalyst Preparation and Catalytic Properties," *Appl. Catal. A*, **171**, 255-260(1998).
6. Han, M. S., Lee, B. G., Suh, I., Kim, H. S., Ahn, B. S. and Hong, S. I., "Synthesis of Dimethyl Carbonate by Vapor Phase Oxidative Carbonylation of Methanol over Cu-Based Catalysts," *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **170**, 225-234(2001).
7. Tomishige, K., Sakai, T., Sakai, S. and Fujimoto, K., "Dimethyl Carbonate Synthesis by Oxidative Carbonylation on Activated Carbon Supported CuCl₂ Catalysts: Catalytic Properties and Structural Change," *Appl. Catal. A*, **181**, 95-102(1999).
8. Fang, S. and Fujimoto, K., "Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate from Carbon Dioxide and Methanol Catalyzed by Base," *Appl. Catal. A*, **142**, L1-L3(1996).
9. Tomishige, K., Ikeda, Y., Sakai, T. and Fujimoto, K., "Catalytic Properties and Structure of Zirconia Catalysts for Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate from Methanol and Carbon Dioxide," *J. Catal.*, **192**, 355-362(2000).
10. Jung, K. T. and Bell, A. T., "An *in situ* Infrared Study of Dimethyl Carbonate Synthesis from Carbon Dioxide and Methanol Over Zirconia," *J. Catal.*, **204**, 339-347(2001).
11. Jung, K. T. and Bell, A. T., "Effects of Catalyst Phase Structure on the Elementary Processes Involved in the Synthesis of Dimethyl Carbonate from Methanol and Carbon Dioxide over Zirconia," *Top. Catal.*, **20**, 97-105(2002).
12. Wu, X. L., Xiao, M., Meng, Y. Z. and Lu, Y. X., "Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate on H₃PO₄ Modified V₂O₅," *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **238**, 158-162(2005).
13. Tomishige, K., Sakai, T., Ikeda, Y. and Fujimoto, K., "A Novel Method of Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate from Methanol and Carbon Dioxide Catalyzed by Zirconia," *Catal. Lett.*, **58**, 225-229(1999).
14. Hong, S. T., Park, H. S., Lim, J. S., Lee, Y. W., Anpo, M. and Kim, J. D., "Synthesis of Dimethyl Carbonate from Methanol and Supercritical Carbon Dioxide," *Res. Chem. Intermed.*, **32**(8), 737-747(2006).
15. Ikeda, Y., Sakai, T., Tomishige, K. and Fujimoto, K., "Promoting Effect of Phosphoric Acid on Zirconia Catalysts in Selective Synthesis of Dimethyl Carbonate from Methanol and Carbon Dioxide," *Catal. Lett.*, **66**, 59-62(2000).