

고정화된 이온성 액체 촉매를 이용한 디메틸카보네이트 합성 반응에 대한 속도론적 고찰

김동우 · 김동규 · 김철웅* · 고재천* · 박대원†

부산대학교 화학공학과
609-735 부산광역시 금정구 장전동 산 30번지
*한국화학연구원
305-343 대전광역시 유성구 장동 100번지
(2010년 2월 18일 접수, 2010년 3월 15일 채택)

A Kinetic Study on the Synthesis of Dimethylcarbonate by Using Immobilized Ionic Liquid Catalyst

Dong-Woo Kim, Dong-Kyu Kim, Cheol-Woong Kim*, Jae-Cheon Koh* and DaeWon Park†

Department of Chemical Engineering, Pusan National University, San 30, Jangjun-dong, Gumjung-gu, Busan 609-735, Korea
*Korea Research Institute of Chemical Technology, 100 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea
(Received 18 February 2010; accepted 15 March 2010)

요 약

이미다졸염 형태의 이온성 액체를 구조유도체를 사용하지 않고 솔-겔 법으로 무정형 실리카에 담지시켜 고정화된 이온성 액체 촉매를 제조하였다. 이 촉매를 에틸렌카보네이트와 메탄올과의 에스테르 교환반응에 의한 디메틸카보네이트(DMC)의 합성 반응에 사용한 결과 우수한 촉매 활성을 나타내었다. DMC 합성 반응을 두 단계의 반응식으로 가정한 모델을 설정하여 반응온도와 촉매량을 변화시켜 실험한 결과와 비교한 속도론적 연구에서 실험 결과가 반응모델에 잘 일치하는 것을 알 수 있었다. 이로부터 계산한 유사 활성화 에너지 값은 67.4 kJ/mol 이었다.

Abstract – Ionic liquid immobilized on mesoporous amorphous silica was prepared from the coupling of 1-(triethoxysilylpropyl)-3-*n*-alkyl-imidazolium halides with tetraethyl orthosilicate (TEOS) through template-free condensation under strong acidic conditions. The immobilized 1-*n*-butyl-3-methyl imidazolium bromide ionic liquid on amorphous silica (BMImBr-AS) was proved to be an effective heterogeneous catalyst for the synthesis of dimethyl carbonate (DMC) from transesterification of ethylene carbonate (EC) with methanol. High temperature, high carbon dioxide pressure and long reaction time were favorable for the reactivity of BMImBr-AS. Kinetic studies based on two step reactions revealed that the proposed reaction model fitted well the experimental data. The apparent activation energy was estimated to be 67.4 kJ/mol.

Key words: Ionic Liquid, Immobilization, Kinetic Study, Dimethyl Carbonate

1. 서 론

디메틸카보네이트(DMC)는 최근 친환경 물질로서 크게 각광을 받고 있다. DMC는 무색, 무취하며, 인체 독성이 없는 친환경적인 분자구조를 가지고 있다. 또한, DMC는 여러 가지 화학적인 반응성을 갖고 있어, 메틸, 메톡시, 메톡시카보닐기 등의 반응성기를 도입할 수 있는 기능이 있기 때문에, 충전에 사용되던 디메틸술페이트, 메틸할라이드 등과 같은 독성과 부식성이 강한 화학약품과 대체되고 있다. 그리고 DMC는 용해성이 매우 크므로 클로로벤젠 등과 같은 용매와

대체되어 친환경 용매로 사용되기도 하며, 최근 들어 폴리카보네이트의 원료인 포스겐의 대체물질, 자동차의 옥탄가 향상을 위한 첨가제, 2차전지의 전해액 등으로 사용되고 있다.

DMC는 통상 메탄올과 포스겐 및 고농도의 가성소다용액으로 만들어 왔는데, 이 방법은 유독성인 포스겐의 사용과 고농도의 가성소다용액으로 말미암아 산업계에서는 위험성이 높아 생산을 기피하는 실정이다. 이에 따라 포스겐을 대체하는 공정으로 *EniChem* 공정[1]과 *Ube* 공정[2]이 개발되었다. 그러나 *EniChem* 공정은 일산화탄소와 메탄올을 염화구리 촉매를 사용하여 공기 중의 산소로 산화시켜 제조하는 방법인데, 유독한 CO를 원료로 사용하고 전하율이 낮으며 에너지 비용이 많이 드는 단점이 있다. 또한 *Ube* 공정은 메탄올을 이산화질소로 산화하여 메틸나이트레이트를 만들어 수분을 제거한

† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: dwpark@pusan.ac.kr

* 이 논문은 부경대학교 천재기 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

후, 일산화탄소와 백금촉매 하에서 반응시켜 DMC를 제조하고 산화질소는 다시 공기와 접촉시켜 이산화질소를 만든 다음 순환하는 공정이다. 그러나 이 공정도 유독하고 부식성이 강한 일산화탄소 및 산화질소를 사용함으로써 부식방지를 위한 반응장치, 폭발방지를 위한 안전장치와 정밀한 농도조절장치 등을 필요로 하며 반응물의 누출위험 등의 문제점이 있다.

따라서 에틸렌카보네이트(EC)나 프로필렌카보네이트(PC)를 메탄올로 에스테르 교환 반응시켜 DMC와 에틸렌글리콜이나 프로필렌글리콜을 제조하는 공정에 대한 연구가 많은 관심을 모으고 있다[3,4]. 에스테르 교환 반응에는 3급 아민[5], 알칼리 금속염[6] 등 균일계 촉매와 제올라이트[7,8], 염기성 금속 산화물[9] 그리고 hydrocalcite[10] 등 다양한 불균일계 촉매가 사용되었다. 그러나 대부분의 촉매가 활성과 DMC의 선택도가 비교적 낮은 실정이다. 이외에도 최근에는 탄산가스과 메탄올을 고온 고압의 촉매 하에서 직접 합성하는 방법이 있으나, 열역학적인 평형상태에서 수율이 극히 적어서 수율을 높이는 기술개발이 진행되고 있지만 연구가 미진한 상황이다.

한편 근래에 들어서 이온성 액체(ionic liquid)에 대한 관심이 전세계적으로 고조되고 있다. 이온성 액체는 유기 음이온과 유기 양이온이 결합해 만들어진 염(鹽)이지만 다른 염들이 보통 800 °C 이상 고온에서 녹는 데 비해 상온에서 액체 상태로 존재한다. 이온성 액체는 물처럼 많은 물질을 녹이는 능력을 가진 것은 물론 휘발성이 없어 유기 용매에서 흔히 나타나는 고약한 냄새에 시달리지 않아도 된다. 폭발할 염려도 없고 환경오염도 일으키지 않는다. 기존의 키타 촉매는 값이 비쌀 뿐 아니라 독성이 강해 광범위하게 사용할 수 없지만 이온성 액체는 이용 목적에 따라 양이온과 음이온의 다양한 조합이 가능하므로 이용 범위도 매우 넓다. 이와 같이 이온성 액체는 비휘발성, 비가연성, 400 °C까지 액체로서의 안정성, 유기물과 무기물에 대한 높은 용해 능력, 금속에 대한 비배위 결합성, 그리고 높은 전기 전도성 등 독특한 화학적, 물리적, 전기적 특성을 갖고 있는 신개념의 청정 매체이다[11-15]. 또한 이를 촉매로 이용한 반응의 예가 많이 보고되고 있다[16].

저자들은 이전에 발표한 연구에서 여러 가지 에폭시화합물과 이산화탄소의 부가 반응에 의한 5원환 카보네이트의 합성 반응에 이온성 액체를 촉매로 사용하였다[17-19]. 그러나 대부분의 다른 균일계 촉매계에서와 마찬가지로 이온성 액체의 분리와 재사용이 여전히 어려운 문제로 남아있다. 그러므로 본 연구에서는 이미다졸류계의 이온성 액체를 실리카에 고정화시킨 촉매를 제조하고 기기 분석을 통하여 구조를 확인하고 특성 분석을 실시한 후에 EC와 메탄올의 에스테르 교환에 의한 DMC 제조 반응 특성을 고찰하였다. 특히 DMC 제조 반응의 속도론적 고찰을 중점적으로 수행하였다.

2. 실험

2-1. 촉매의 제조

이미다졸(Imidazole, Aldrich) 3.4 g, 3-클로로프로필트리에톡시실란(CIPTES, Aldrich) 12 mL, 그리고 톨루엔 50 mL을 플라스크에 넣고 아르곤 대기 하에서 3시간 동안 환류시킨다. 그 후 톨루엔을 제거하면 오일이 함유된 3-(N-imidazolyl)propyl triethoxysilane을 얻게 된다. 여기에 테트라에틸올소실리케이트(TEOS, Aldrich) 40 mL과

에탄올 10 mL, 증류수 12 mL을 10분 동안 교반하여 혼합시킨다. 그 후 1-브로모부탄 (Aldrich) 6.14 mL를 첨가한 후 공기 중에서 24시간 동안 환류시킨다. HCl 5 mL을 첨가하고, 60 °C에서 12시간 동안 활성화시킨다. 최종적으로 80 °C 진공 하에서 5시간 건조시키면 실리콘 원자 표면에 1-propyl-3-n-butylimidazolium bromide가 고정화된 촉매를 얻을 수 있다.

2-2. 촉매의 특성 분석

촉매의 구조 해석을 위하여 BET(Micromeritics ASAP 2010) 분석을 통하여 비표면적, 기공 부피, 기공 분포 등을 측정하였다. 실리카에 이미다졸류계 이온성 액체가 고정화된 것을 확인하기 위해서는 ¹³C-NMR 과 ²⁹Si-NMR(INOVA-400WB) 분석을 수행하였고, 고정화된 양은 원소 분석기(EA, Varioel)를 사용하여 N을 측정하여 계산할 수 있었다. 한편 촉매의 구조적 형상은 SEM(JEOL JSM-5610) 분석을 통하여 관찰하였다.

2-3. 반응실험

에틸렌카보네이트와 메탄올의 에스테르 교환 반응은 20 mL의 회분식 스텐레스 반응기에 25 mmol(2.1 g)의 EC와 20 mmol(8.1 mL)의 메탄올을 일정량의 촉매와 함께 넣은 후 원하는 반응온도와 압력 조건에서 교반과 함께 반응을 개시한다. 반응이 끝나면 급냉하여 반응 압력을 제거한 다음 생성물을 불꽃이온 검출기(FID)와 HP-5 capillary column(phenyl methyl siloxane)이 장착된 가스크로마토그래프(HP6890N)를 상용하여 분석하였다. 내부표준법(internal standard method)을 사용하여 한계반응물인 EC를 기준으로 전화율과, 생성물인 DMC와 EG의 수율을 계산하였으며 표준물질로는 에틸벤젠을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

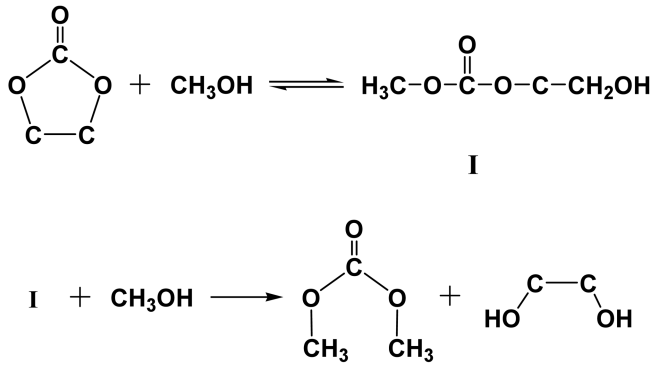
3-1. 촉매의 특성분석

질소 흡착법으로 측정된 BMImBr-AS 촉매의 BET 표면적은 650 m²/g 이었고 평균 기공 부피는 1.4 cm³/g 이었으며 메조기공을 가짐을 알 수 있었다. 원소 분석결과 고정화된 이미다졸염 이온성 액체의 양은 1.27 mmol/g-AS이었다.

¹³C CP MAS NMR 분석 결과에서 (OR)₃Si-CH₃-CH₂-CH₂-(C₃H₃N₂)-CH₂-CH₂-CH₂ group 내의 탄소 원자들은 왼쪽에서 오른쪽의 순서로 13.0 (a), 24.7 (b), 51.4 (c), {136.9 (d), 121.7 (e), 124.3 (f)}, 58.6 (g), 31.6 (h), 16.0 (i), 10.0 (j) ppm의 10개의 뚜렷한 피크에서 확인되었다[20]. ²⁹Si MAS NMR 분석에서는 siloxane {Q_n=Si(OSi)_n(OH)_{4-n}, n=2-4; Q₂ at -73.3 ppm, Q₃ at -88.7 ppm, Q₄ at -102.6 ppm}과 organosiloxane {T_m=RImXSi(OSi)_m(OH)_{3-m}, m=2-3; T₃ at -43.7 ppm, T₂ at -31.4 ppm} unit을 나타내고 있으며 분석 결과를 통하여 실리카의 형성과 형성된 실리카에 BMImBr가 잘 고정된 것을 확인할 수 있었다[20,21]. 한편 BMImBr-AS 촉매의 SEM 분석 결과에서는 균일한 크기의 구형 입자가 잘 형성되었음을 알 수 있었다[20].

3-2. 속도론적 고찰

EC와 메탄올의 에스테르 교환 반응은 Scheme 1에서와 같이 두 단계의 반응을 거쳐서 DMC가 생성된다고 알려져 있다[22,23]. 따라서 다음과 같은 반응 속도 모델을 제시할 수 있다.



Scheme 1. Reaction steps for the synthesis of DMC from EC and methanol.



여기서 A는 EC, B는 메탄올, C는 중간 생성물질, D는 DMC, 그리고 E는 에틸렌글리콜이다.

첫 번째 반응은 평형 반응이고, 두 번째 반응은 속도가 느린 속도 결정 단계라고 가정하면 각 반응의 속도는 다음과 같이 표현된다.

$$r_1 = k_1 C_A C_B - k_1' C_C \quad (3)$$

$$r_2 = k_2 C_C C_B - k_2' C_D C_E = \frac{1}{W} \frac{dC_D}{dt} \quad (4)$$

평형상수 $K_1 = C_C / [C_A C_B] = k_1 / k_1'$ 이고, $K_2 = k_2 / k_2'$ 이므로 각 물질의 농도를 A의 전회율 X_A 로 나타내면

$$C_A = C_{A0}(1 - X_A) \quad (5)$$

$$C_B = C_{A0}(R_0 - 2X_A), \text{ 여기서 } R_0 = C_{B0}/C_{A0} \quad (6)$$

$$C_D = C_{A0} X_A \quad (7)$$

$$C_E = C_{A0} X_A \quad (8)$$

$$C_C = K_1 C_{A0}^2 (1 - X_A)(R_0 - 2X_A) \quad (9)$$

$$\frac{C_{A0} dX_A}{W dt} = k_2 [K_1 C_{A0}^2 (1 - X_A)(R_0 - 2X_A) C_{A0}(R_0 - 2X_A) - C_{A0}^2 X_A^2 / K_2] \quad (10)$$

반응 (2)가 비가역적이라면 K_2 가 큰 값을 가지므로 식 (10)의 마지막 항은 무시될 수 있으므로 식 (10)을 다음과 같이 정리할 수 있다.

$$\frac{dX_A}{dt} = k_2 K_1 W C_{A0}^2 (1 - X_A)(R_0 - 2X_A)^2 \quad (11)$$

이 식을 $t = 0$ 에서 $t = t$ 까지 적분하면,

$$\frac{1}{(R_0 - 2)^2} \left[\frac{(2 - R_0)}{(R_0 - 2X_A)R_0} + \ln \frac{(R_0 - 2X_A)}{R_0(1 - X_A)} \right] = k_2 K_1 W C_{A0}^2 t \quad (12)$$

따라서 이 식의 좌변 $f(X_A)$ 를 t 에 대해 도시하면 직선 관계가 얻어지고, 기울기로부터 $k_2 K_1$ 을 구할 수 있다.

EC와 메탄올을 각각 25 mmol과 200 mmol을 사용하고 BMLmBr-AS 촉매 0.2 g과 함께 140, 150, 160 °C에서 반응을 수행하여 시간에

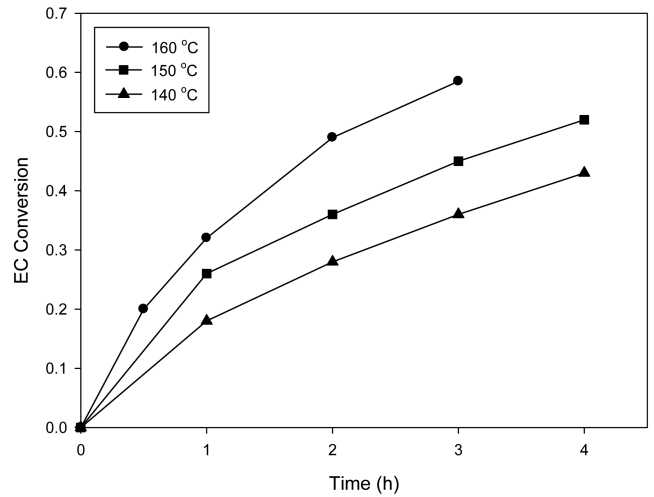


Fig. 1. Variation of EC conversion with time at different temperatures.

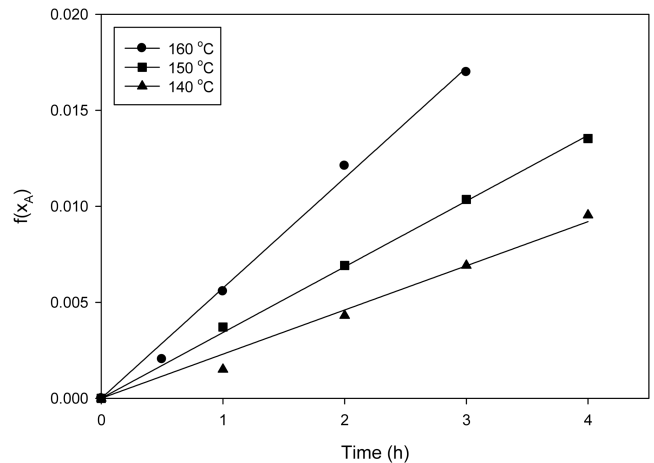


Fig. 2. Linear plot of $f(X_A)$ versus time at different temperatures.

따른 EC의 전회율을 측정하여 Fig. 1에 나타내었다. 온도가 증가할수록 EC의 전회율도 증가하였으며 160 °C, 3시간의 경우에는 58.5%의 전회율을 나타내었다. 반응시간이 길수록 EC의 전회율도 완만하게 증가하여 160 °C 반응의 경우 5시간과 8시간에서 EC 전회율은 각각 72.4%와 75.8%로 나타났다. 속도론적 고찰 실험에서는 반응 후 4시간까지의 실험 결과들만 채택하여 식 (12)의 좌변 값을 반응시간에 대해 도시하였다. Fig. 2에 나타낸 바와 같이 세 가지 온도에서 시간에 대한 $f(X_A)$ 의 변화 관계로부터 직선 관계가 잘 만족함을 보이고 있어 상기의 반응 단계가 실험 결과를 잘 설명해주는 것으로 판단된다.

Fig. 2의 직선의 기울기 값은 $k_2 K_1 W C_{A0}^2$ 을 나타내고 있으므로 촉매 무게 변화에 대한 전회율의 영향을 고찰하기 위하여 앞에서와 같은 조건에서 촉매 무게를 각각 0.1과 0.03 g을 사용한 실험을 수행하였다. Fig. 3에는 시간에 따른 EC 전회율의 변화를 도시하였는데, 촉매를 많이 사용하면 전회율이 증가함을 관찰할 수 있다. Fig. 4에는 촉매 무게를 변화시킨 경우에 대해 시간에 따른 $f(X_A)$ 의 변화를 도시하였다. 촉매량을 달리한 실험에서도 역시 식 (12)의 직선 관계를 잘 만족하고 있음을 알 수 있다.

한편 Fig. 5는 직선 관계식 (12)의 기울기인 $k_2 K_1 W C_{A0}^2$ 을 촉매

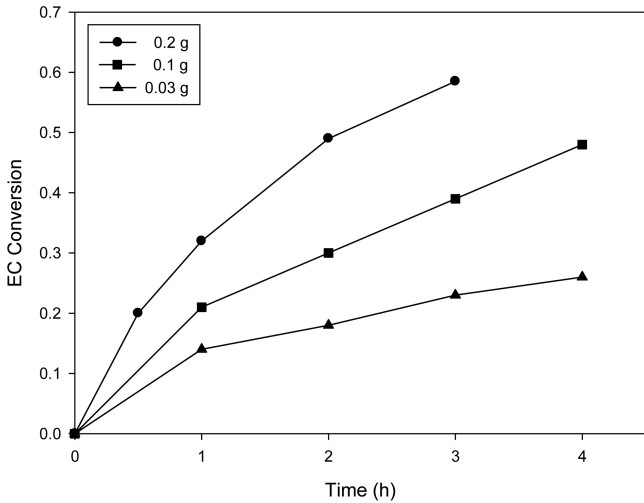


Fig. 3. Variation of EC conversion with time using different amount of catalyst.

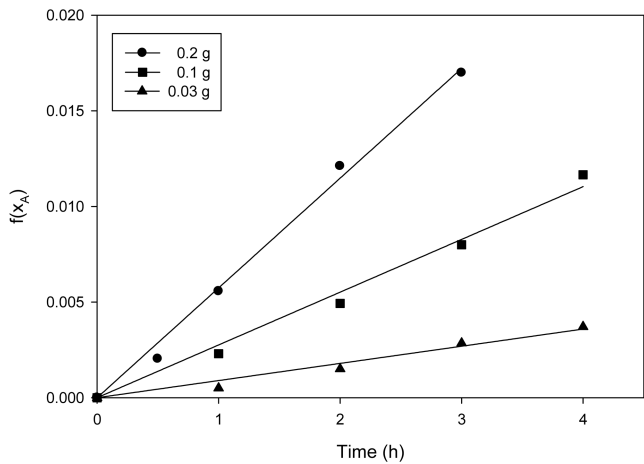


Fig. 4. Linear plot of $f(X_A)$ versus time with different amount of catalyst.

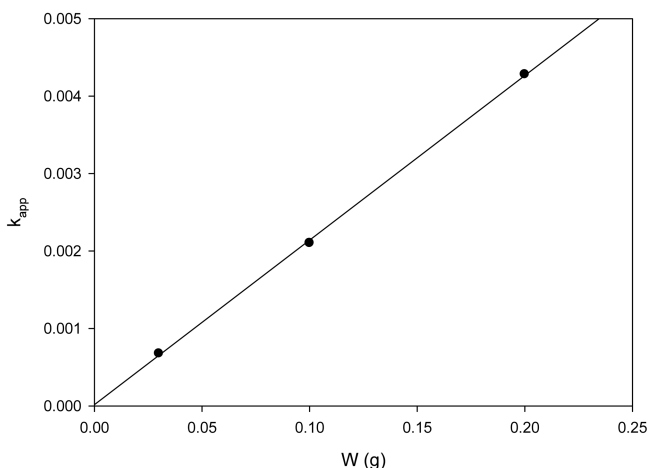


Fig. 5. Linear plot of k_{app} versus catalyst weight.

무게 W 에 대하여 도시한 것인데 이 기울기가 W 에 대해 선형적으로 증가하고 있어 다시 한 번 본 연구에서 제시한 반응속도 모델식이 실험 결과에 잘 일치함을 보여주고 있다.

앞에서 실시한 세 가지 온도에서의 실험 결과를 바탕으로 유사 반

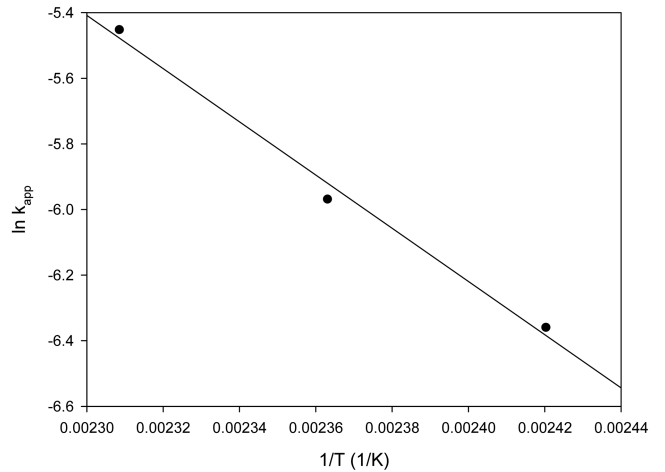


Fig. 6. Arrhenius plot.

응속도 상수인 $k_{app}=k_2K_1$ 을 계산하여 이것의 온도 의존성을 Arrhenius식에 적용하여 도시한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 유사 반응속도 상수로부터 구한 유사 활성화에너지(E_{app}) 값은 67.4 kJ/mol 이었다.

4. 결 론

구조 유도체를 사용하지 않고 솔-젤 법으로 메조포어를 갖는 무정형 실리카에 담지된 이미다졸염 이온성 액체를 제조하였고, BET, 원소분석, ^{13}C 및 ^{29}Si NMR 분석을 통하여 이온성 액체가 무정형 실리카에 성공적으로 고정화되었음을 확인할 수 있었다. 이 촉매는 에틸렌카보네이트와 메탄올로부터 디메틸카보네이트를 합성하는데 우수한 촉매 성능을 나타내었다. 속도론적 연구 결과 DMC 합성 반응은 (1) EC와 메탄올로의 반응에 의한 중간체 형성 (2) 중간체와 메탄올의 반응에 의한 DMC의 생성의 두 단계로 진행되는 반응 모델이 제시되었다. 이 모델에 의한 유사 반응속도 상수들로부터 구한 유사 활성화에너지는 67.4 kJ/mol이었다.

감 사

본 연구는 환경부("The Eco-technopia 21 project")의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며, 장학금을 지원해준 두뇌 한국 21 사업단에도 감사를 드립니다. 아울러 국가연구재단(2009-0070580)에도 연구비 지원을 감사드립니다.

참고문헌

- Romano, U., "Dimethyl Carbonate and Its Production Technology," *Chim. Ind.*, **75**, 303-306(1993).
- Uchiumi, S., Ataka, K. and Matsuzaki, T., "Oxidative Reactions by a Palladium-alkyl Nitrite System," *J. Organomet. Chem.*, **576**, 279-289(1999).
- Cui, H., Wang, T., Gu, C., Wang, P. and Dai, Y., "One-Pot Synthesis of Dimethyl Carbonate Using Ethylene Oxide, Methanol, and Carbon Dioxide Under Supercritical Conditions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 3865-3870(2003).

4. Bhanage, B. M., Fujita, S. I., Ikushima, Y., Torii, K. and Arai, M., "Synthesis of Dimethyl Carbonate and Glycols from Carbon Dioxide, Epoxides and Methanol Using Heterogeneous Mg Containing Smectite Catalysts: Effect of Reaction Variables on Activity and Selectivity Performance," *Green Chem.*, **5**, 71-75(2003).
5. Romano, U. and Melis, U., "Process for the Preparation of Dialkylcarbonates," US Patent, 4062884(1977).
6. Ahn, B. S., Lee, B. G., Kim, H. S. and Han, M. S., "Kinetics of Dimethyl Carbonate Synthesis from Ethylene Carbonate and Methanol Using Alkalimetal Compounds as Catalyst," *React. Kinet. Catal. Lett.*, **73**, 33(2001).
7. Kondoh, T., Okada, Y., Tanaka, F., Asaoka, S. and Yamamoto, S., "Method of Producing Dialkylcarbonate," US Patent, 5436362 (1995).
8. Tatsumi, T., Watanabe, Y. and Koyano, K. A., "Synthesis of Dimethyl Carbonate from Ethylene Carbonate and Methanol using TS-1 as Solid Base Catalyst," *Chem. Commun.*, 2281(1996).
9. Urano, Y., Kirishiki, M., Onda, Y. and Tsuneki, H., "Process for Preparing Dialkyl Carbonates," US Patent, 5430170(1995).
10. Watanabe, Y. and Tatsumi, T., "Hydrotalcite-type Materials as Catalysts for the Synthesis of Dimethyl Carbonate from Ethylene Carbonate and Methanol," *Micropor. Mesopor. Mater.*, **22**, 399(1998).
11. Sheldon, R., "Catalytic Reactions in Ionic Liquids," *Chem. Commun.*, 2399-2407(2001).
12. Zhao, D. B., Wu, M., Kou, Y. and Min, E. Z., "Ionic Liquids: Applications in Catalysis," *Catal. Today*, **74**, 157-189(2002).
13. Wasserscheid, P. and Keim, W., "Ionic Liquids-New "Solutions" for Transition Metal Catalysis," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**(21), 3772-3789(2000).
14. Jairton, D., Roberto, F. D. S. and Paulo, A. Z. S., "Ionic Liquid (molten salt) Phase Organometallic Catalysis," *Chem. Rev.*, **102**(10), 3667-3692(2002).
15. Marsh, K. N., Deev, A., Wu, A. C. T., Tran, E. and Klamt, A., "Room Temperature Ionic Liquids as Replacements for Conventional Solvents - a Review," *Korean J. Chem. Eng.*, **19**(3), 357-362(2002).
16. Song, C. E., Shim, W. H., Roh, E. J. and Choi, J. H., "Scandium(III) Triflate Immobilised in Ionic Liquids: a Novel and Recyclable Catalytic System for Friedel-Crafts Alkylation of Aromatic Compounds with Alkenes," *Chem. Commun.*, 1695-1696(2000).
17. Mun, N. Y., Kim, K. H., Park, D. W., Choe, Y. and Kim, I., "Copolymerization of Phenyl Glycidyl Ether with Carbon Dioxide Catalyzed by Ionic Liquids," *Korean J. Chem. Eng.*, **22**, 556-559(2005).
18. Lee, E. H., Cha, S. W., Manju, M. D., Choe, Y., Ahn, J. Y. and Park, D. W., "Cycloaddition of Carbon Dioxide to Epichlorohydrin Using Ionic Liquid as a Catalyst," *Korean J. Chem. Eng.*, **24**(3), 547-550(2007).
19. Manju, M. D., Ahn, J. Y., Lee, M. K., Shim, H. L., Kim, K. H., Kim, I. and Park, D. W., "Moderate Route for the Utilization of CO₂-Microwave Induced Copolymerization with Cyclohexene Oxide using Highly Efficient Double Metal Cyanide Complex Catalysts Based on Zn₃[Co(CN)₆]," *Green Chem.*, **10**(6), 678-684 (2008).
20. Udayakumar, S., Raman, V., Shim, H. L. and Park, D. W., "Cycloaddition of Carbon Dioxide for Commercially Imperative Cyclic Carbonates Using Ionic Liquid Functionalized Porous Amorphous Silica," *Appl. Catal. A. Gen.*, **368**, 97-104(2009).
21. Yoshitake, H., Koiso, E., Horie, H. and Yoshimura, H., "Polyamine-Functionalized Mesoporous Silicas: Preparation, Structural Analysis and Oxyanion Adsorption," *Micropor. Mesopor. Mater.*, **85**, 183(2005).
22. Fang, Y. J. and Xiao, W. D., "Experimental and Modeling Studies on a Homogeneous Reactive Distillation System for Dimethyl Carbonate Synthesis by Transesterification," *Sepr. Puri. Tech.*, **34**, 255(2004).
23. Feng, X. J., Li, X. G., He, R. and Zhou, H., "A New Process for Synthesis of Dimethyl Carbonate from Ethylene Carbonate and Methanol Without any Catalyst Under Supercritical Conditions," *Chinese Chem. Lett.*, **16**, 767(2005).