

## 메탄올 산화 카르보닐화에 의한 디메틸카보네이트 합성

남정광 · 조득희 · 서정권 · 김성보<sup>†</sup>

한국화학연구원 환경자원연구센터  
305-600 대전시 유성구 신성로 19  
(2010년 12월 23일 접수, 2011년 1월 18일 채택)

### Dimethyl Carbonate Synthesis by Methanol Oxidative Carbonylation

Jeong-Kwang Nam, Deug-Hee Cho, Jeong-Kwon Suh and Seong-Bo Kim<sup>†</sup>

Environment & Research Center, Korea Research Institute of Chemical, Technology(KRICT)  
19, Sinseong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea  
(Received 23 December 2010; accepted 18 January 2011)

#### 요 약

회분식 고압반응기에서 메탄올 산화 카르보닐화 방법에 의한 디메틸 카보네이트 제조에 대하여 연구하였다. 다양한 금속의 영향과 구리촉매에 결합된 음이온 및 반응온도, 일산화탄소, 산소의 반응물 몰비, 구리촉매 함유량 등 여러 반응조건들을 검토하였다. 특히  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  촉매가 1.0 g, 150 °C,  $\text{MeOH}/\text{CO}/\text{O}_2=0.2/0.215/0.05$ (molar ratio) 반응조건에서 메탄올 전환율 65.2%, 선택도 96.6%로 좋은 활성을 보였다.  $\text{CuCl}_2$ 는 반응기의 부식을 일으킨다. 이러한 문제점을 개선하기 위하여 DMC 제조에서 담체를 이용한 새로운 촉매시스템을 검토하였다. 여러 종류의 담체중 산성이 큰 제올라이트 Y를 담체로 사용한 경우 가장 활성이 우수하였다. ICP-AES(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer)를 이용해 반응기에 용출된 Fe 양을 비교하였을 때, 제올라이트를 담체로 사용하여 제조된 구리촉매는  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  촉매를 직접 사용한 경우에 비해 반응기로 용출되는 철의 양은 5% 이하이었다.

**Abstract** – The synthesis of dimethyl carbonate by liquid phase oxidative carbonylation of methanol was studied under batch reaction system. Reaction factors such as effect on various metals, anion containing in copper catalyst, temperature, carbon monoxide and oxygen molar ratio and copper content were investigated. In particular  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  showed the excellent of the methanol conversion 65.2%, DMC selectivity 96.6% reaction condition under 1.0 g, 150 °C,  $\text{MeOH}/\text{CO}/\text{O}_2=0.2/0.215/0.05$  (molar ratio).  $\text{CuCl}_2$  led to corrosion of the reactor. Thus, a new catalyst system using supports was investigated to resolve these corrosion problem. Influence on various supports were examined and copper catalyst supported on zeolite Y showed the most excellent activity on the formation of dimethyl carbonate. The amount of Fe dissolved during the reaction using ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer) was compared with catalysts, calcined Cu/zeolite Y showed the lower value below 5% than  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

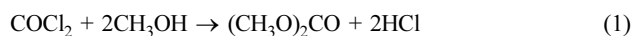
Key words: Dimethyl Carbonate, Methanol, Oxidative Carbonylation, Catalyst

#### 1. 서 론

디메틸카보네이트(이하 DMC)는 산소 함량이 53%나 되고 가솔린과 잘 희석되며 무해하고, 물에 잘 용해되지 않기 때문에 내연기관의 공해 저감을 위한 옥탄가 향상제로 사용 가능하고 현재 잠재적 지하수 오염원인 MTBE(methyl tertiarybutyl ether)의 대체 물질로도 고려되고 있다[1]. 뿐만 아니라, polycarbonate와 polyurethane 수지의 제조, 의약 및 농약의 중간체 합성과 전자부품 산업, 그리고 정밀화학 및 자동차 산업의 발전으로 인해 환경 친화적인 DMC의 수요량도 급격하게 증가하고 있다.

DMC는 산업적 측면에서 높은 옥탄가에 따른 가솔린 첨가제와 빠른 생분해성과 낮은 생물축적 그리고 포스겐보다 1,000배나 작은 저독성으로 인해 폴리카보네이트와 이소시안 합성을 위한 포스겐의 대체물질, 메틸화 반응제로서 가치가 높아지고 있다[2].

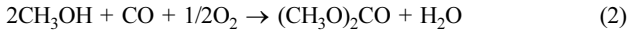
DMC 합성은 메틸알콜과 포스겐으로부터 제조되어 왔으나, 독성과 부식성이 강한 포스겐의 사용으로 인한 위험성과 환경적인 측면에서 많은 문제점이 야기되었다[3,4].



포스겐 없이 DMC를 상업적으로 제조하는 방식은 Methanol 산화법(Enichem, Italy)[5], Methyl nitrite법(Ube, Japan)[6], 에스테르교환법(Bayer, Germany) 그리고 기상메탄올산화법(Dow, USA)[7] 등이

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: sbkim@kRICT.re.kr

있으며, 최근에는 메탄올 Carboxylation 방법과 이산화탄소 직접합성법 등이 연구되고 있다.



본 연구에서는 식(2)와 같이 메탄올 산화 카르보닐화 반응에서 사용되는 금속촉매의 영향과 금속촉매와 결합된 음이온 및 여러 반응조건의 영향을 검토하였으며 특히 염소를 함유한 균일계 구리촉매는 활성이 우수하나 반응기를 부식시키고 사용에 많은 문제점을 가지므로 담체에 따른 영향을 검토하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 반응장치

메탄올 산화 카르보닐화 방법에 의한 DMC 제조는 Fig. 1과 같은 고압 회분식반응시스템에 의해 수행하였다. 고압반응기(체적 100 cm<sup>3</sup>) 내에 메탄올과 촉매를 넣은 후 밀폐하고 일산화탄소와 산소를 가스조절기로 일정한 압력을 조정후 반응을 실시하였다.

### 2-2. 실험방법

DMC 합성 실험은 메탄올(CH<sub>3</sub>OH, SK chemical, 99.95%)과 제조한 촉매를 넣은 후 밀폐하고 Ar(99.99%)으로 2.3 bar의 압력에서 2~3회 정도 퍼징한 다음, CO(99.95%)와 O<sub>2</sub>(99.99%)를 반응기에 이송하고 일정 반응온도까지 승온한 후 MeOH/CO/O<sub>2</sub>=0.2/0.215/0.05 (molar ratio), 촉매의 농도 2몰%에서 반응을 진행하였다. 반응종료 후 다시 Ar(99.99%)으로 동일한 방법으로 다시 퍼징하고, 생성물은 막 필터로 여과한 후 GC(DS 6200, FID detector with HP-1 column)를 이용해 분석하여 메탄올 전환율, DMC 수율 그리고 선택도를 구하였다.

### 2-3. 담체촉매의 제조

CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O/담체 촉매는 CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O(Aldrich, 99.0%)와 담체 MgO, SiO<sub>2</sub>, γ-Alumina, Activated carbon 그리고 Y-Zeolite(NH<sub>4</sub>)를 사용하여 90 °C의 수용액상에 담지하고 교반하면서 건조시켰다. 이 시료를 550 °C에서 2시간을 소성하였다. 소성 후 촉매의 수분 흡수를 방지하기 위해 항습기에 보관하였다.

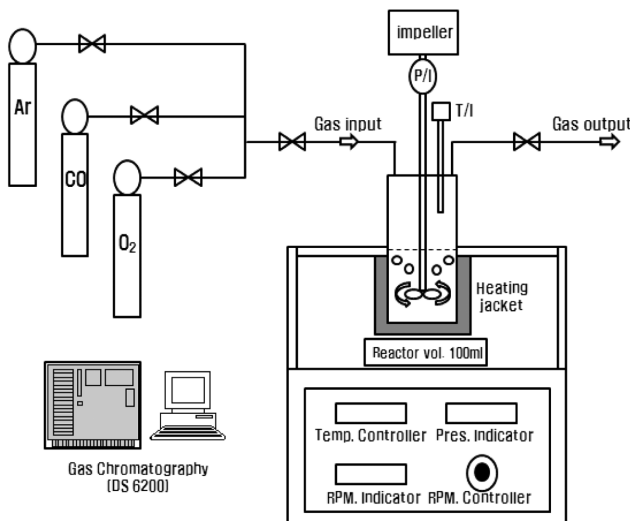


Fig. 1. Experimental apparatus for the synthesis DMC.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 금속 촉매의 영향

DMC 합성 반응에서 염소이온으로 결합된 금속촉매에 따른 DMC 제조 특성을 Table 1에 나타내었다. 사용된 금속촉매는 알칼리 토금속(Mg, Ca)과 전이금속(Co, Fe, Cu)이며, 반응조건은 150 °C에서 MeOH/CO/O<sub>2</sub>=0.2/0.215/0.05(molar ratio)이고, 사용된 촉매의 양은 메탄올에 대해 2몰%이었다.

다양한 금속촉매 가운데 DMC 특성을 비교한 결과, CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O가 메탄올 전환율 61.8%, 선택도 97.4%로 가장 활성이 우수하였다.

### 3-2. 구리에 함유된 음이온의 영향

메탄올을 직접 산화하여 디메틸카보네이트의 제조의 반응메카니즘으로 Zhang 등은 구리 촉매에서 DMC 합성 메카니즘을 Fig. 2와 같이 제안하였다[8].

구리 촉매의 산도는 반응에 가장 중요한 요인으로 예상되어 구리에 함유된 음이온의 영향을 검토하였다. Table 2에서 보는 바와 같이 염소를 포함한 여러종류의 음이온이 함유된 촉매들을 검토한 결과 예상한 바와 같이 음이온의 종류에 따라 메탄올의 전환율과 DMC로의 선택도는 큰 차이를 보였다. 또한 구리에 함유된 염소나 브롬을 두개 함유하는 구리촉매가 하나를 함유하는 구리촉매에 비해 반응성이 우수하였으나 DMC로의 선택도는 차이를 나타내지 않았다.

### 3-3. 최적 반응조건의 결정

앞절에서 선정된 CuCl<sub>2</sub> 촉매를 사용하여 DMC 제조에서 반응변수들의 영향을 검토하였다. 반응온도는 150 °C에서 반응시간에 따른 DMC의 전환율과 선택도는 Fig. 3과 같이 30분의 반응시간에 전환율과 선택도가 각각 48.7%, 97.3%로 전체 반응의 80%가 진행되었으

Table 1. Conversion and DMC selectivity on various metal catalysts

구 분	Conversion of MeOH(%)	DMC selectivity (%)	DMC yield (%)
CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	61.8	97.4	60.2
MgCl <sub>2</sub>	3.5	31.4	1.1
CaCl <sub>2</sub>	4.3	30.2	1.3
CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	5.9	11.8	0.7
FeCl <sub>2</sub>	9.4	40.4	3.8

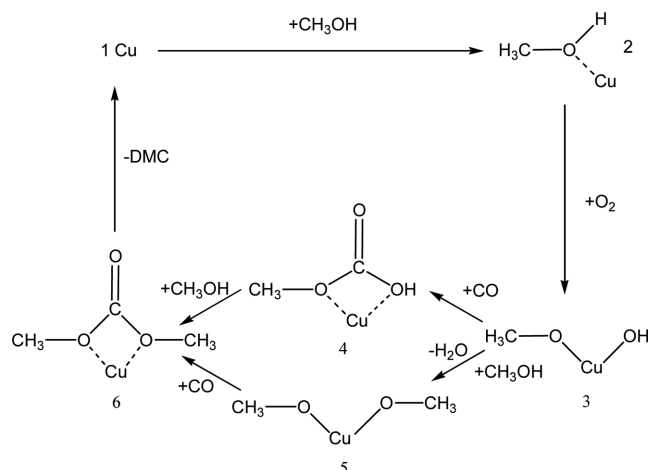
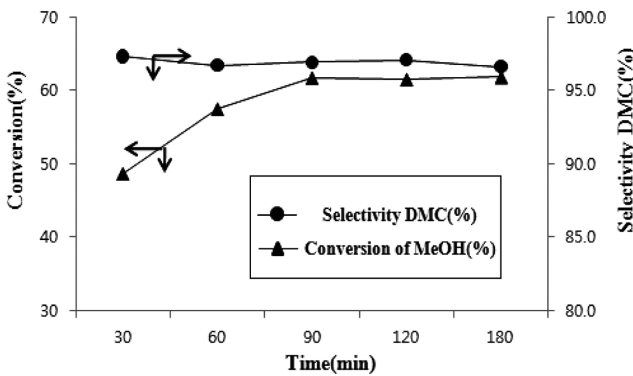
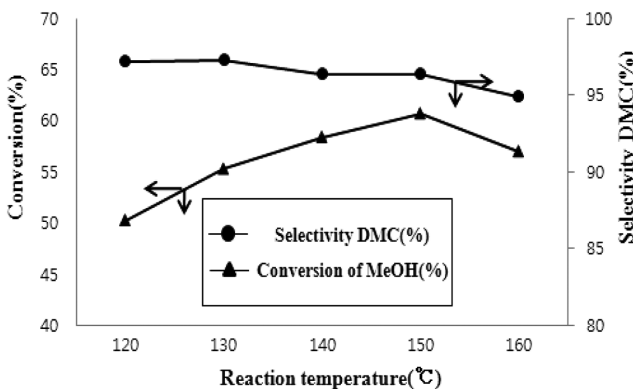


Fig. 2. Reaction mechanism on the DMC synthesis.

**Table 2. Influence on counter ions containing in copper catalysts at the formation of DMC**

구분	Conversion of MeOH(%)	DMC selectivity (%)	DMC yield (%)
CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	61.8	97.4	60.2
CuCl	38.3	95.3	36.5
Cu(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	14.3	7.7	1.1
CuO	10.6	23.6	2.5
CuBr <sub>2</sub>	59.4	85.2	50.6
CuBr	31.5	81.9	25.8

Reaction condition : Cu 함유량 = 3.67 mmol; 150 °C  
 MeOH/CO/O<sub>2</sub> = 0.2/0.215/0.05 (molar ratio)

**Fig. 3. Conversion and DMC selectivity on reaction time.****Fig. 4. Conversion and DMC selectivity on reaction temperature.**

며 90분까지 완만하게 증가하다가 이후부터는 일정하게 유지되었다.

또한 DMC 제조에서 반응온도에 따른 결과는 Fig. 4와 같이 반응 온도 증가에 따라 전환율과 수율은 증가하였으나 선택도는 감소하였다. 반응온도 130 °C에서는 선택도가 97.4%로 우수하였으나 메탄올 전환율과 수율은 낮게 나타났으며, 반응온도가 140~150 °C로 상승하면서 전환율은 증가되지만 선택도가 다소 낮아지는 것으로 나타났다. 160 °C에서는 전환율과 선택도가 각각 57%, 94.9%로 저하되었는데 이는 DMC 분해반응이 일어나고 분해과정에서 메탄올과 포름알데히드가 형성되기 때문이다[9].

### 3-4. 일산화탄소 및 산소의 영향

메탄올 산화 카르보닐반응에서 반응메카니즘을 이해하기 위해 앞 절에서 얻어진 최적의 반응조건에서 주요 반응물인 일산화탄소와 산소의 영향을 검토하였다. 일반적으로 식 (2)와 같이 화학당론식으로 계산하면 메탄올 2 몰, CO 1 몰, O<sub>2</sub> 0.5 몰이 반응하여 DMC 1 몰

**Table 3. Effects of CO, O<sub>2</sub> molar ratios at the preparation of DMC**

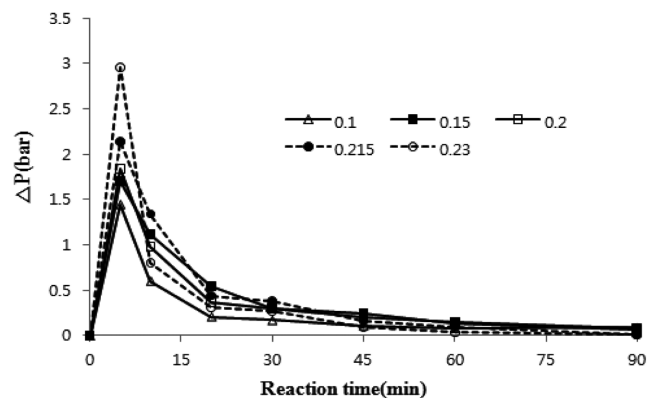
Molar ratio		Conversion of MeOH (%)	DMC selectivity (%)	DMC yield (%)
CO(mol)	O <sub>2</sub> (mol)			
0.1	0.05	35.1	92.3	32.4
0.15	0.05	52.5	96.0	50.4
0.2	0.05	60.7	96.4	58.5
0.215	0.05	61.8	97.4	60.2
0.23	0.05	61.5	97.6	60.0
0.215	0.033	58.6	97.0	56.8
0.215	0.067	60.1	96.3	57.9

이 생성되나 실험적으로 메탄올 : CO : O<sub>2</sub> 비를 0.2 : 0.1 : 0.05로 할 경우에는 전환율 35.1%, 선택도 92.3%, 수율이 32.4%에 불과하였으나, CO가 0.215 몰일 때 전환율 61.8%, 선택도 97.4%, 수율 60.2%로 증가하였다. CO의 농도가 0.2 몰 이상일 때에는 전환율과 선택도에서 크게 차이가 나지 않았다. O<sub>2</sub> 농도 변화에 따른 선택도와 전환율은 큰 차이가 나지 않았다.

또한 반응기 내부에 CO와 O<sub>2</sub>를 주입하는 순서에 따라 선택도와 전환율과 선택도에 큰 차이를 나타내는 중요한 사실을 발견하였다. O<sub>2</sub>를 먼저 주입하고 CO를 주입하면 Table 3과 같은 결과를 얻을 수 있으나, 반대로 CO를 먼저 주입하고 O<sub>2</sub>를 주입하면 전환율과 선택도가 현저하게 떨어짐을 알 수가 있었다. O<sub>2</sub>를 0.05 몰 주입하고 CO를 0.215 몰 주입한 반응기에 150 °C에서 1.5시간 반응한 결과는 전환율 61.8%, 선택도 97.4%였으나 반대로 CO를 0.215 몰 주입하고 O<sub>2</sub>를 0.05 몰 주입한 반응에서는 전환율 1.2%, 선택도 0%였다. 이는 Zheng[10]은 energetics와 infrared absorption bands 실험을 통해 먼저 O<sub>2</sub>가 Cu 표면에서 메탄올이 존재할 때 분자적으로 흡착된 메탄올이 methoxide 중으로 전환되고, Cu 표면에 흡착된 methoxide 중이 CO 첨가로 monomethyl carbonate와 dimethyl carbonate로 전환되는 메카니즘을 확인하였다. 본 실험에서는 중간 생성물 확인보다는 CO와 O<sub>2</sub>의 첨가 순서에 따라 DMC 합성 결과가 다르게 나타난 것으로 통해 유추할 수 있었다.

O<sub>2</sub> 농도를 0.05 몰로 유지하고 150 °C의 반응온도에서 CO 농도에 대한 반응기 내의 압력변화는 Fig. 5와 같았으며 특히 초기 CO 농도가 클수록 초기 5분에 압력차가 큼을 알 수 있었다. 0.23 몰의 CO 농도에서 초기 5분 동안 압력차(P)는 2.96 bar/min이었고 0.1 몰보다 2배나 컸다.

Anderson[11] 등이 Cu<sup>+</sup>ZSM-5 촉매를 이용한 DMC 합성 실험에서 CO 압력에 따라 DMC 전환 빈도가 빨라진다고 보고한 것과 같

**Fig. 5. Change of pressure on carbon monoxide molar ratio.**

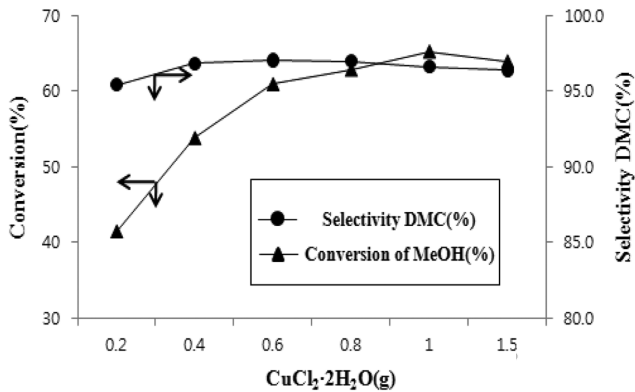


Fig. 6. Conversion and DMC selectivity on amounts of CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O.

이 CO 농도가 구리에 흡착된 methoxide 종의 rate-determining 단계를 결정하는 중요한 인자임을 보여주고 있다.

3-5. Cu 양의 영향

메탄올부터 DMC 합성에서 Fig. 6과 같이 최적의 촉매량을 결정하였다. CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O의 함량이 메탄올 0.2 몰에 대하여 0.2 g에서 0.6 g으로 증가할수록 전환율은 41.5%에서 60.9%로 증가하였으며 또한 DMC 수율도 39.6%에서 59.1%로 현저하게 증가하였다. 0.6 g 이상에서는 전환율과 수율이 완만하게 증가하였으나 1.0 g 이상에서는 조금 감소하였다. 이는 CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O에 포함된 H<sub>2</sub>O와 합성 과정에서 생성되는 H<sub>2</sub>O의 영향으로 판단된다. Anderson[11] 등의 연구에 의하면 반응물의 H<sub>2</sub>O의 함량이 높아질수록 반응성이 저하된다고 보고하였다.

3-6. 담체의 선정

앞절에서 보는 바와 같이 본 반응에서 CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 촉매는 메탄올로부터 DMC 제조에서 가장 활성이 우수하나 반응기의 부식문제를 야기하므로 부식을 줄이는 한가지 방법으로 담체를 사용한 새로운 촉매의 개발을 시도하였다. 담체로 산성, 중성 및 염기성의 성질을 가지는 여러종류의 담체 MgO, SiO<sub>2</sub>, γ-Alumina, Activated carbon, Y-Zeolite(NH<sub>4</sub>)를 사용하여 제조한 촉매를 DMC 제조반응에 사용한 결과 Table 4와 같이 건조한 시료의 DMC 합성 특성은 MgO를 제외한 나머지 담체에서 전환율(47.4~53.5%)과 선택도(91.5~97.0%)를 나타냈으나, 반응중에 Cu가 담체에서 용출되어져 나옴으로써 담체의 역할을 하지 못하였고, 550에서 소성한 촉매의 경우에는 용출되지 않았으나 전환율과 선택도가 저하됨을 보였다. 담체 중에는 예상한 바와 같이 산성이 큰 Y-Zeolite(NH<sub>4</sub>)를 사용한 촉매가 다른 담체를 사용한 촉매들보다 높은 전환율과 선택도를 보였다.

담체 사용에 따른 부식성을 확인하기 위해 ICP-AES(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer)를 이용해 반응기에

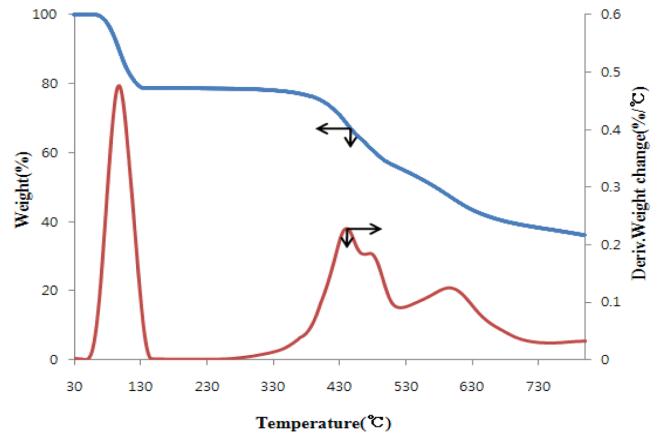


Fig. 7. TGA curve of Cu catalysts.

용출된 Fe 양을 측정하였다. 3.67 mmol의 Cu 함량을 가진 CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O와 소성한 CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O/담체를 비교한 결과, CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 촉매는 840 mg/kg이 용출되었고 소성한 CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O/담체의 경우에는 36 mg/kg으로 부식성이 낮아진 것으로 나타났다.

Fig. 7에서 CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O의 TGA 분석 결과, 80~130 °C와 350 °C 이후에서 중량 감소가 일어났다. CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O/담체의 경우도 고온에서 염소이온의 감소로 인한 무게 감소가 나타났다. 이는 550 °C에서 소성하였을 때 염소이온이 감소함으로써 부식성을 낮출 수 있을 것으로 판단된다. L. Zhong[12] 등이 CuCl<sub>2</sub>와 zeolite를 담지하고 온도에 따른 XRD 패턴을 분석한 결과 350 °C 이상에서 CuCl<sub>2</sub>가 식 (3)과 같은 반응이 일어나는 것을 확인하였다.



4. 결 론

메탄올 액상 산화카르보닐화 방법으로부터 DMC 제조에 이용된 금속촉매 중에서 구리금속이 전환율과 선택도가 우수하였으며 특히 음이온이 결합된 구리 촉매들을 검토한 결과 음이온의 종류에 따라 메탄올의 전환율과 DMC로의 선택도는 큰 차이를 보였으며, 구리에 함유된 전기음성도가 큰 음이온을 함유한 구리촉매가 반응성 및 우수한 선택도를 보였다.

CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O의 온도에 따른 DMC 합성은 120~130 °C에서는 선택도가 97.4%로 우수한 반면 메탄올 전환율과 수율은 낮게 나타났으며, 온도가 140~150 °C로 상승하면서 전환율은 증가되지만 선택도가 다소 낮아지는 것으로 나타났다. 150 °C에서 반응하는 것이 가장 좋은 DMC 수율을 나타냈다.

반응기의 O<sub>2</sub> 주입순서는 DMC 제조의 중요한 변수이었다. 이는 DMC 합성 매커니즘에서 먼저 O<sub>2</sub>가 Cu 표면에서 메탄올이 존재할

Table 4. Influence on various supports at preparation of DMC

구 분	Conversion of MeOH(%)		DMC selectivity(%)		DMC yield(%)	
	100 °C	550 °C	100 °C	550 °C	100 °C	550 °C
CuCl <sub>2</sub> /MgO	2.0	7.5	20.0	18.7	0.4	1.4
CuCl <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	53.5	11.8	97.0	42.4	51.9	5.0
CuCl <sub>2</sub> /γ-Alumina	47.4	13.3	94.9	48.1	45.0	6.4
CuCl <sub>2</sub> /Activated carbon	50.5	-	91.5	-	46.2	-
CuCl <sub>2</sub> /Y-Zeolite(NH <sub>4</sub> )	52.8	23.8	94.5	69.2	49.9	16.5

때 분자적으로 흡착된 메탄올이 methoxide 종으로 전환되도록 도와 주고 Cu에 흡착된 methoxide 종이 CO와의 반응을 통해 monomethyl carbonate와 dimethyl carbonate로 전환된다.

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  1.0 g,  $150^\circ\text{C}$ ,  $\text{MeOH}/\text{CO}/\text{O}_2=0.2/0.215/0.05$ (molar ratio) 반응조건에서 메탄올 전환율 65.2%, 선택도 96.6%로 가장 활성이 뛰어난 것으로 나타났다.

담체 사용에 따른 부식성을 확인하기 위해 ICP-AES(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer)를 이용해 반응기에 용출된 Fe 양을 측정할 결과,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  촉매의 경우 840 mg/kg이 용출되었으나 소성한  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /담체의 경우에는 36 mg/kg으로 5% 이하로 부식성이 낮아졌다.

## 감 사

본 연구는 광역경제권 연계협력사업의 일환으로 진행된 것입니다.

## 참고문헌

- Richter, M., Fait, M. J. G., Eckelt, R., Schneider, M., Radnik, J. and Heidemann, D., "Gas-phase Carbonylation of Methanol to Dimethyl Carbonate on Chloride-free Cu-precipitated Zeolite Y at Normal Pressure," *J. Catal.*, **245**, 11-24(2007).
- Keller, N., Rebmann, G. and Keller, V., "Catalysts, Mechanisms and Industrial Processes for the Dimethylcarbonate Synthesis," *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **35**, 1-18(2002).
- Ono, Y., "Catalysis in the Production and Reactions of Dimethyl Carbonate, an Environmentally Benign Building Block," *Appl. Catal. A: Gen.*, **155**, 133-166(1997).
- Delledonne, D., Rivetti, F. and Romano, U., "Developments in the Production and Application of Dimethylcarbonate," *Appl. Catal. A: Gen.*, **221**, 241-251(2001).
- Romano, U., Tesel, R., Cipriani, G. and Micucci, L., "Method for the Preparation of Esters of Carbonic Acid," U.S Patent No. 4,218,391(1980).
- Miyazaki, H., Shiomi, Y., Fujitsu, S. and Masunaga, K., "Process for the Preparation of Oxalic Acid Diesters," U.S Patent No. 4,384,133(1983).
- Curnutt, G. L., "Dihydrocarbyl Carbonates Using a Nitrogen-containing Coordination Compound Supported on Activated Carbon," U.S Patent No. 4,625,044(1986).
- Zhang, Y. and Bell, A. T., "The Mechanism of Dimethyl Carbonate Synthesis on Cu-exchanged Zeolite Y," *J. Catal.*, **255**, 153-161(2008).
- Anderson, S. A., Manthata, S. and Root, T. W., "The Decomposition of Dimethyl Carbonate Over Copper Zeolite Catalysts," *Appl. Catal. A: Gen.*, **280**, 117-124(2005).
- Zheng, X. and Bell, A. T., "A Theoretical Investigation of Dimethyl Carbonate Synthesis on Cu-Y Zeolite," *J. Phys. Chem. C*, **112**, 5043-5047(2008).
- Anderson, S. A. and Root, T. W., "Investigation of the Effect of Carbon Monoxide on the Oxidative Carbonylation of Methanol to Dimethyl Carbonate over Cu+X and Cu+ZSM-5 Zeolites," *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **220**, 247-255(2004).
- Zhong, L., Ruiyu, W., Huayan, Z. and Kechang, X., "Preparation of CuY Catalyst Using  $\text{CuCl}_2$  as Precursor for Vapor Phase Oxidative Carbonylation of Methanol to Dimethylcarbonate," *Fuel*, **89**, 1339-1343(2010).