

구리촉매 상에서의 메탄올 산화카르보닐화에 의한 디메틸카보네이트 합성

박진석, 서영웅, 박태진, 서동진*

한국과학기술연구원 청정에너지연구센터
136-791 서울시 성북구 하월곡동 39-1

(2008년 8월 29일 접수; 수정본 접수일 2008년 9월 16일; 2008년 9월 19일 채택)

Synthesis of Dimethyl Carbonate by Oxidative Carbonylation of Methanol over Cu Catalysts

Jin Seok Park, Young-Woong Suh, Tae-Jin Park, and Dong Jin Suh*

Clean Energy Research Center, Korea Institute of Science and Technology (KIST)
39-1 Hawolgok-dong, Seongbuk-gu, Seoul 136-791, Korea

(Received for review August 29, 2008; Revision received 16, 2008; Accepted September 19, 2008)

요 약

Semi-batch 고압반응기에서 구리촉매를 이용한 디메틸카보네이트(DMC) 합성에 대하여 연구하였다. DMC는 메탄올을 일산화탄소와 산소로 직접 산화성 카르보닐화하여 합성되었다. 부식속도는 반응기에 스테인레스스틸 시험 조각을 미리 넣어서 반응하는 동안 그 무게 변화를 측정하여 구하였다. DMC의 수율을 크게 낮추지 않고 부식속도를 낮추기 위하여 아민, 올레핀, 다른 금속염과 같은 첨가제를 사용하였다. 1-메틸이미다졸을 첨가제로 사용하면 부식 없이 18.6%의 DMC 수율을 얻을 수 있었다. DMC의 사용량을 줄이면 0.5%의 낮은 부식속도로 33.2%의 DMC 높은 수율을 얻을 수 있었다.

주제어 : 디메틸카보네이트, 메탄올, 일산화탄소, 첨가제, 부식

Abstract : The synthesis of dimethyl carbonate (DMC) with Cu catalysts was investigated in a semi-batch high-pressure reactor. DMC was synthesized via the direct oxidative carbonylation of carbon monoxide with oxygen in methanol. The corrosion rate was evaluated from the weight change for SUS test pieces which had been added into the reactor. In order to reduce the corrosion rate without significantly losing DMC yield, various additives such as amines, olefins, and other metal salts were used. When 1-methylimidazole was used as an additive, 18.6% of DMC yield could be obtained without corrosion. If the amount of 1-methylimidazole was decreased, a high DMC yield (33.2%) could be obtained with a low corrosion rate (0.5%).

Key words : Dimethyl carbonate, Methanol, Carbon monoxide, Additive, Corrosion

1. 서 론

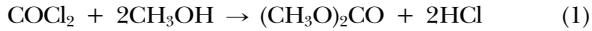
DMC는 비점이 높고 유전상수(dielectric constant)가 커서 주로 점유, 고분자, 오일, 페인트, 수지의 청정 용매로 이용돼 왔다. 최근에는 이차전지 및 연료전지의 필수 전해질 물질, 그리고 에틸렌카보네이트(ethylene carbonate, EC), 디메틸카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 폴리카보네이트(polycarbonate,

PC) 및 이소시아네이트(isocyanate)의 원료 등 그 사용 범위가 더욱 다양해지고 있다. 실제로 폴리카보네이트 제조를 위하여 사용되는 맹독성의 포스겐(phosgene)의 사용이 규제됨에 따라 이를 DMC로 대체하는 기술은 청정공정의 대표적인 예로 볼 수 있다.

DMC는 (I)과 같이 포스겐과 메탄올을 직접 반응시켜 제조되었으나 맹독성 물질인 포스겐의 사용 및 HCl의 부생과 같은 환경적인 문제로 인해 포스겐 공정은 점차 다른 제조공정

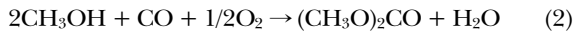
* To whom correspondence should be addressed.
E-mail : djsuh@kist.re.kr

으로 대체되고 있다. 그 대체공정으로는 메틸아질산염(MN: methylnitrite, CH₃ONO)법, 에스테르 교환법, 메탄올 산화법 등이 있으며, 메탄올 산화법은 액상법과 기상법 모두 가능한 것으로 알려져 있다[1].



MN법에 의한 DMC의 제조방법은 MN와 일산화탄소를 반응시켜 DMC를 합성하고, 메탄올과 NO, O₂로부터 MN를 재생하는 방법이다. MN는 다시 원료로 순환시켜 사용하게 되므로 결과적으로 메탄올, 일산화탄소 및 산소로부터 DMC를 제조하게 된다. 에스테르 교환법에 의한 DMC의 제조는 산화에틸렌을 이산화탄소와 반응시켜 EC를 제조하고, 이것을 다시 메탄올과 반응시켜 DMC를 제조하는 2단계 반응으로 이루어져 있다. 이 방법은 이산화탄소를 활용하는 장점은 있으나 DMC의 2/3에 해당하는 양의 에틸렌글리콜이 병산되는 제약이 있다.

메탄올 산화법은 반응식 (2)에 나타난 바와 같이 메탄올과 일산화탄소를 반응물로하여 DMC를 제조하는 가장 환경친화적인 방법으로서 많은 관심의 대상이 되고 있다. 이 반응은 구리 할로겐화물과 같은 촉매의 존재 하에서 메탄올의 카르보닐화(carbonylation)에 의하여 진행되고, 산화반응이 수반되기 때문에 산화성 카르보닐화(oxidative carbonylation)라고 불리며 반응열이 71.4 kcal/mol로 상당한 발열반응이다.



이 반응이 진행되기 위해서는 산화제가 존재하여야하고, 만일 산화제가 존재하지 않는 반응이라면 촉매가 이 역할을 해주거나, 다른 방법(예를 들면, 전기적 산화법)으로 산화제의

역할을 해주어야 한다[2]. 특히 액상 메탄올 산화법은 포스겐 공정을 대체하기 위하여 가장 먼저 제시된 방법으로 다른 방법들이 제시되기 전에 많은 연구가 진행되어 이미 상업화 공정이 가동 중인 단계에 있다. 그러나 기술적으로 반응생성물과 촉매의 분리, 고압 운전 조건, 부식문제 등 아직도 상업화 경쟁력을 지니기 위해서는 해결해야 할 많은 문제점이 있다.

상업적으로 DMC는 CuCl 촉매를 이용하여 생산할 수 있으나[3] 메탄올에 대한 CuCl의 용해도가 낮아 슬러리 형태가 되고 또한 할로겐 음이온과 수소가 공존하므로 금속 반응기 벽면에 심각한 부식을 일으키게 된다. 메탄올에 용해도가 높은 CuCl₂를 촉매로 사용하면 균일한 용액에서 반응을 진행시킬 수 있는 장점이 있으나 이때에는 휘발성이 높은 염화메틸이 쉽게 생성되어 심각한 부식 문제가 야기된다[4].

염화구리를 담체에 담지시켜 이러한 부식 문제를 해결하려는 시도가 다양하게 이루어지고 있으며[5-7] 기상반응에서 부식이 전혀 없는 것으로 확인되었다. 황성탄이 담체로서 효과가 좋은 것으로 나타났으나 연속 반응 도중 염소 음이온이 소실되어 활성이 저하되는 것으로 나타났[5]. Y-제올라이트를 담체로 사용하면 염소 이온이 보다 강하게 결합되어 촉매의 안정성이 개선된다는 보고도 있다[6]. Poly(vinylpyridine) (PVP)은 액상 반응에서 CuCl₂의 효과적인 담체로 알려져 있다. 그러나 용융점이 낮으므로 고온에서의 반응이 불가능하다는 단점이 있으므로[8] 가교 결합된 PVP로 이 문제를 극복하려는 시도가 이루어지고 있다[9]. 현재 구리 촉매를 이용한 액상 산화법에 의한 DMC 제조에 있어서는 담지 촉매로 부식 문제를 해결하는데 한계가 있는 것으로 보인다.

본 논문에서는 구리 촉매를 이용하여 메탄올 액상 산화법에 의한 DMC를 제조함에 있어서 기존의 촉매 담지 방법과는 다른 접근법으로서 첨가제를 활용하여 부식을 최소화하면서 DMC를 높은 수율로 합성하고자 하였다. 첨가제로서는 부식

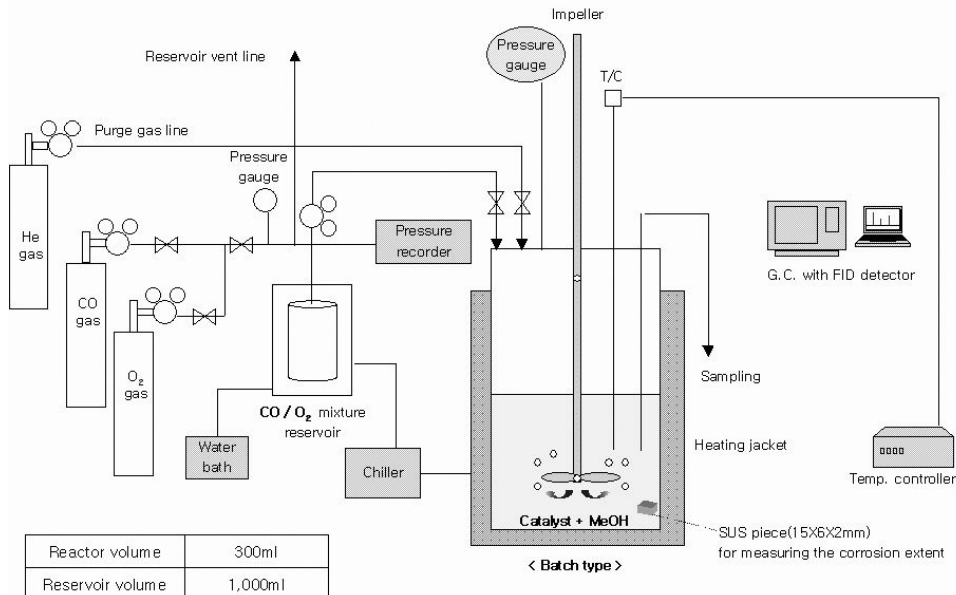


Figure 1. The schematic diagram of experimental apparatus.

을 일으키는 반응을 최소화할 가능성이 있는 아민 또는 올레핀과 조촉매도 고려하였다.

2. 실험

2.1. 반응장치

DMC 합성 반응장치를 Figure 1과 같이 구성하여 DMC 합성반응을 수행하였다. 고압 반응기 내에 반응물, 촉매 및 부식도 측정을 위한 SUS 시편을 넣은 후 밀폐하고 저장용기에 충전된 CO 및 O₂ 가스를 autoclave로 이송하여 반응을 실시한 후 생성물 혼합액을 GC (gas chromatography)로 분석하였다. 반응에 의한 기체반응물의 연속적인 감소 속도를 측정하기 위하여 설치한 저장용기의 압력은 외부 온도에 영향을 받지 않도록 water bath로 온도를 유지하였다.

2.2. 실험방법

DMC는 다음과 같은 방법으로 합성하였다. 먼저 고압반응기 안에 메탄올(CH₃OH, Daejung Chem. & Metal, 99.5%)과 촉매(CuCl 또는 CuCl₂, Acros, 99%)를 충전하고 부식성을 평가하기 위해 SUS 시편(15 × 6 × 2 mm)을 함께 반응기에 넣었다. 반응압력까지 He(99.99%)으로 승압한 후 0.34 MPa의 압력으로 3회 퍼지하였다. 온도조절기를 이용해 온도를 올리고, 교반속도를 일정하게 유지하였다. 반응기 내부온도가 반응 온도에 도달하면 저장용기에 충전된 CO(99.95%) 및 O₂(99.99%)를 반응기로 이송하여 DMC 합성반응을 시작하였다. 반응종료 후 다시 He를 이용해 0.34 MPa의 압력으로 3회 purge하였다. 반응액은 막 필터를 이용해 여과한 후 GC (Acme 6000M, Youngin, HP-1 column)를 이용해 메탄올 전환율과 DMC 수율 및 선택도를 분석하였다.

수차례의 실험결과 반응온도는 130°C, 반응압력은 2.72 MPa, CO와 O₂의 몰비는 2:1, 메탄올 150 ml, 메탄올과 촉매의 몰비는 1:0.23에서 메탄올 전환율 및 DMC의 선택도와 수율이 최고 값을 보여주었으며, 상기 합성조건을 기준으로 하여 다양한 첨가제들의 효과를 살펴보았다.

3. 결과 및 검토

3.1. 담체 및 조촉매의 영향

DMC의 수율 향상 및 부식도 개선을 위하여 CuCl₂를 Al₂O₃ 담체에 담지하거나 MnCl₂를 조촉매로 사용하여 반응특성을 살펴보았으며, 그 결과를 Figure 2 및 Table 1에 나타내었다. CuCl₂를 Al₂O₃ 담체에 담지하여 반응한 결과, DMC의 수율은 다소 향상되었으나 부식도에는 큰 차이가 없었다. 또한 MnCl₂를 조촉매로 이용한 경우에는 메탄올 전환율과 DMC의 수율이 다소 낮아지는 경향을 나타내었지만 부식도는 개선된 결과를 얻을 수 있었다. 그러나 여전히 높은 부식성을 보이므로 이러한 조촉매로서 상용화에 필요한 정도의 부식 방지 효과를 기대하기는 어렵다. CuCl₂와 CuCl의 반응 속도는 비슷하였으나 CuCl₂를 촉매로 사용했을 때 부식속도가 매우 심하므로 본 연구에서는 주로 CuCl를 촉매로 사용하였다.

Table 1. DMC synthesis using catalysts with/without support or co-catalyst

Catalyst	Conversion (%)	Selectivity (%)	Yield (%)	Corrosion rate (% (%, mg/h))
CuCl ₂	41.5	94.5	39.2	100, -
CuCl ₂ /Al ₂ O ₃	42.3	93.6	39.6	100, -
CuCl ₂ +MnCl ₂	39.4	88.5	34.8	7.6, 11.3

3.2. 아민류 첨가에 따른 영향

무기 조촉매를 사용하여 부식성에 대한 개선이 크게 이루어지지 않아 메탄올에 아민류를 가지는 첨가제를 주입하여 DMC 합성반응을 실시하였다. 1-메틸이미다졸(1-methylimidazole, 1-MI), 트리ethyl아민(triethylamine, TEA), 디ethyl아민(diethylamine, DEA), 트리ethanol아민(triethanolamine, TEtA)을 첨가제로 이용하였다. Figure 3에는 다양한 아민류 첨가에 따른 기상반응물 저장용기의 압력 변화를 나타내었다. 먼저 3차 아민인 TEA은 그 사용량에 관계없이 매우 낮은 압력변화를 보여주었으며, 이때 SUS 시편은 거의 부식되지 않았다. 그러나 이는 DMC 합성반응이 거의 진행되지 않았기 때문이다. 2차 아민인 DEA과 3차 아민이지만 말단기가 OH 기인 TEtA을 첨가제로 사용한 경우, Figure 4에서 보는 것처럼 매우 비슷한 메탄올 압력 변화를 보였다. 또한 부식도 면에서는 각각 0.3% (1.2 mg/h) 및 0.2%(0.8 mg/h)를 나타내어 TEA을 첨가한 경우와는 다르게 다소 부식이 진행되었다. 1-MI을 각각 25 ml, 75 ml 첨가하여 DMC 합성반응을 실시한 결과에서는 2, 3차 아민류들을 첨가한 경우보다 압력이 훨씬 빨리 감소되는 결과를 보여 주었으나 반응시간이 1시간 이후에는 압력 변화가 관찰되지 않았다. 이 때 DMC의 수율은 각각 18.6% 및 18.2%이며, MI의 양에 크게 영향을 받지 않음을 알 수 있었다. 또한 MI를 첨가제로 사용한 경우 다른 아민류를 첨가제로 사용한

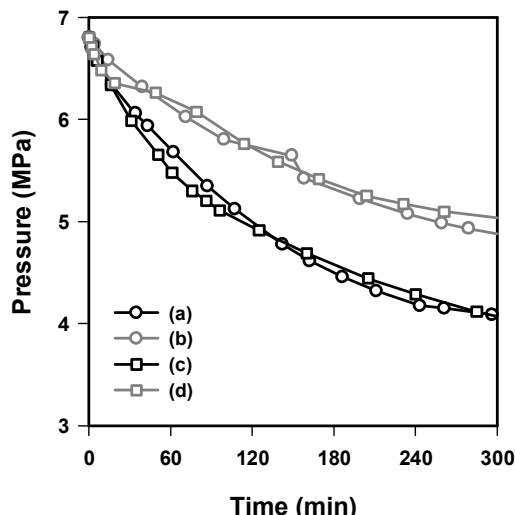


Figure 2. Effect of support and cocatalyst. (a) CuCl₂, (b) CuCl₂/Al₂O₃, (c) CuCl and (d) CuCl + MnCl₂

Table 2. DMC synthesis with 1-methylimidazole additive

MI (ml)	Methanol (ml)	Conversion (%)	Selectivity (%)	Yield (%)	Corrosion rate (% , mg/h)
-	150	50.6	97.5	49.4	2.2, 9.2
75	75	18.8	96.8	18.2	0, 0
25	125	19.1	97.3	18.6	0, 0
22	128	24.3	96.8	23.5	0.05, 0.2
18	132	28.1	97.5	27.4	0.4, 1.8
13	137	34.0	97.6	33.2	0.5, 1.8

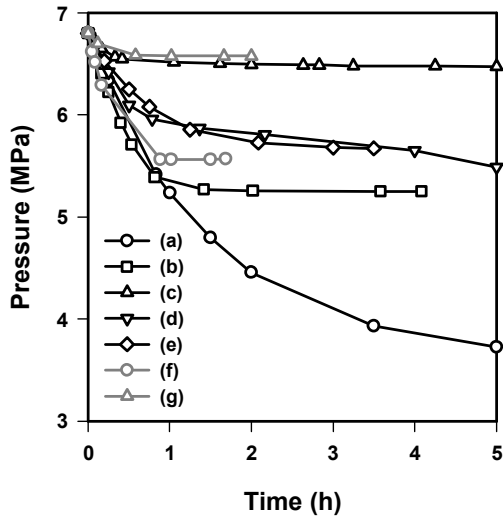


Figure 3. Effect of amine additives. (a) STD, (b) MI 25 ml, (c) triethylamine 25 ml, (d) diethylamine 25 ml, (e) triethanolamine 25 ml, (f) MI 75 ml and (g) triethylamine 75 ml.

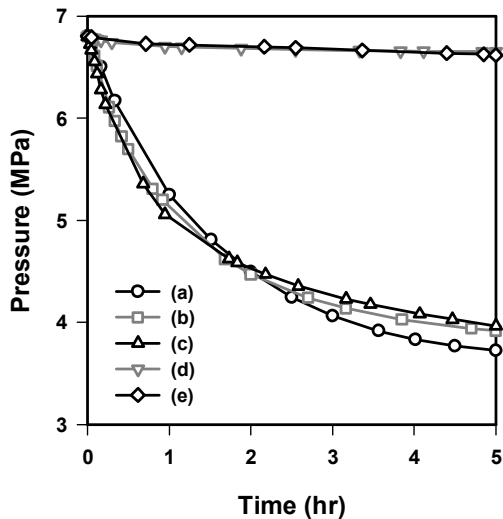


Figure 4. Effect of ionic liquid addition. (a) STD, (b) CuCl 23 g + BMIMCl 5 g, (c) CuCl 23 g + BMIMCl 16 g, (d) BMIMCl 21.3 g and (e) blank test.

Table 3. DMC synthesis with BMIMCl additive

Catalyst (g)	BMIMCl (mol)	Conversion (%)	Selectivity (%)	Yield (%)	Corrosion rate (% , mg/h)
23	-	50.6	97.5	49.4	2.2, 9.20
23	0.03	47.0	95.2	44.7	1.6, 6.80
23	0.09	46.2	95.1	43.9	2.8, 12.0

경우에 비하여 상대적으로 높은 DMC 수율을 보임에도 불구하고 전혀 부식이 진행되지 않았다. 이러한 결과는 부생성물로 생성되는 염화메틸과 MI의 3차 아민 부분이 4급화 반응을 진행하여 반응기 내부의 산도가 감소되었기 때문이다.

3.3. 1-MI의 첨가에 따른 영향

1-MI을 첨가제로 사용하였을 경우 부식은 거의 진행되지 않았으나 Figure 3에서 보듯이 반응이 일정 수준에 도달하면 더 이상 진행되지 않으므로 DMC 수율이 약 18%로 다소 낮았다. 따라서 DMC의 수율을 높이기 위해 MI의 첨가량에 최대한으로 줄여서 DMC 합성반응을 실시하였으며, 그 결과를 Table 2에 나타내었다. MI의 첨가량을 75 ml에서 25 ml까지 감소하여도 DMC의 수율에는 큰 변화가 없었으나, MI의 첨가량을 25 ml에서 13 ml로 감소시켰을 때에는 DMC의 수율이 18.6%에서 33.2%로 증가하였다. 그러나 이와 동시에 부식도가 0%에서 0.5%로 증가하는 결과를 얻었다. 현재 결과로서는 부식이 전혀 없이 합성할 수 있는 DMC의 최대 수율은 18%이다.

3.4. 이온성 액체의 첨가에 따른 영향

이온성 액체는 최근 청정용매로 각광을 받고 있으며, 널리 알려진 대표적인 물질의 화학구조가 1-MI과 매우 유사하다 [10]. 그 중에서도 가장 일반적으로 사용되는 이온성 액체는 염화 부틸메틸이미다졸리움(1-butylmethylimidazolium chloride, BMIMCl)이며, 기본적인 골격구조가 이미다졸(ID: imidazole)로 구성되어 있다[11]. BMIMCl을 첨가제로 이용하여 DMC 합성반응을 실시하였으며, 그 결과를 Table 3과 Figure 4에 나타내었다. BMIMCl만 첨가하여 DMC 합성반응을 실시하였을 경우 공실험과 유사한 결과를 얻었으며, 이는 BMIMCl가 DMC 합성반응에 전혀 관여하지 않음을 알 수 있다. 또한 BMIMCl는 그 첨가량에 관계없이 반응물 저장용기의 압력 변

Table 4. DMC synthesis with 1-methylimidazole and BMIMCl as additives

MI (ml)	Methanol (ml)	BMIMCl (g)	Conversion (%)	Selectivity (%)	Yield (%)	Corrosion rate (% , mg/h)
25	125	-	19.1	97.3	18.6	0, 0
25	125	9.5	23.1	98.5	22.7	0.1, 0.4
25	125	18.9	24.2	98.3	23.8	0.2, 0.8

Table 5. DMC synthesis with various additives

Additive	Methanol (ml)	MI (ml)	CuCl (mol)	Conversion (%)	Selectivity (%)	Yield (%)	Corrosion rate (% , mg/h)	
<i>a</i> -olefin	25 cc	150	0	0.23	38.1	97.1	37.0	1.1, 4.6
	25 cc	150	10	0.23	13.5	97.1	13.1	0.05, 0.2
	12.5 cc	150	13	0.20	32.2	96.9	31.2	0.5, 2.0
Zn powder	1.5 g	150	0	0.23	34.1	96.7	32.3	1.2, 4.6
	4.51 g	150	0	0.23	14.3	96.8	13.8	0.05, 0.2
	7.52 g	150	0	0.23	15.7	96.5	15.1	0.5, 2.0
	0.75 g	150	10	0.20	30.4	96.5	29.3	0.9, 3.6
	0.75 g	150	13	0.20	24.5	96.8	23.7	0.1, 0.4
Pb(NO ₃) ₂	0.5 g	150	13	0.20	31.4	96.8	30.4	0.3, 1.1
	1.0 g	150	13	0.20	32.0	96.7	30.9	0.3, 1.2
	2.0 g	150	13	0.20	33.2	96.7	31.1	0.3, 1.4
	0.5 g	150	19.2	0.20	24.5	97.1	23.8	0, 0
	1.0 g	150	19.2	0.20	24.7	96.9	23.9	0, 0

화가 모두 유사하였으나, 전환율과 선택도 및 수율이 그 첨가량에 따라 다소 감소하는 결과를 보여주었다. 반면에 부식도는 1.6%(6.8 mg/h)에서 2.8%(12.0 mg/h)로 BMIMCl의 첨가량에 따라 증가하여 첨가제로서 BMIMCl의 효과를 기대할 수

가 없었다. 또한 MI과 BMIMCl를 함께 첨가하여 DMC 합성 반응을 실시하였으며, 그 결과를 Table 4 및 Figure 5에 나타내었다. 25 ml의 MI이 첨가되었을 경우에는 Table 2에 나타난 바와 같이 메탄올의 전환율은 다소 감소하였으나 부식은 거의 진행되지 않았다. 이 반응조건에 BMIMCl를 첨가했을 경우 메탄올의 전환율, DMC의 선택도 및 수율이 증가하였으나 부식도 또한 다소 증가하는 결과를 보여주었다. 즉 BMIMCl는 메탄올의 전환율, DMC의 선택도 및 수율 면에서는 다소 향상된 결과를 얻을 수 있으나 부식 또한 함께 진행되며 그 사용량에 따라 부식도가 증가하여 DMC 합성반응을 위한 첨가제로는 적합하지 않았다.

3.5. 기타 물질 첨가에 따른 영향

DMC 합성반응에 있어서 *a*-올레핀, Zn 분말 및 Pb(NO₃)₂의 첨가제로서의 가능성을 살펴보았다 (Table 5). *a*-올레핀은 그 자체만으로도 부식도 개선에 어느 정도 효과가 있었으며 MI와 함께 사용되었을 때 부식도 많이 개선되었으나 DMC의 수율이 감소되는 결과를 얻었다. MI의 첨가량이 증가하면 DMC의 수율을 증가시킬 수 있으나 부식도 또한 함께 증가하는 결과를 초래한다. Zn 분말의 경우 *a*-올레핀과 마찬가지로 그 자체만으로도 부식도 개선에 어느 정도 효과가 있으나 DMC 수율이 낮아지는 문제점이 있다. MI과 함께 사용될 경우 DMC의 수율은 증가하지만 부식도 또한 같이 증가한다. Pb(NO₃)₂

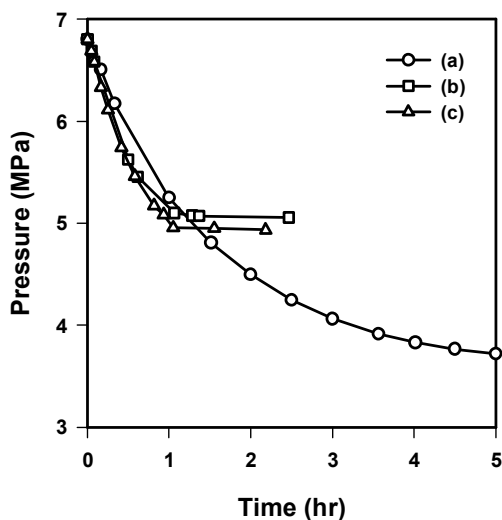


Figure 5. Effect of 1-methylimidazole and BMIMCl as additives. (a) STD, (b) IM 25 ml + BMIMCl 9.5 ml and (c) IM 25 ml + BMIM 18.9 ml.

참고문헌

의 경우 MI과 함께 사용되었을 때 그 사용량에 관계없이 높은 DMC 수율과 낮은 부식도를 보여주었으며, MI의 사용량에 따라 DMC의 수율은 다소 감소하지만 부식도가 완전히 개선된 결과도 얻을 수 있었다. MI만을 사용하는 경우 전혀 부식없이 18%의 DMC 수율을 얻을 수 있었으나 $Pb(NO_3)_2$ 를 추가 사용하면 24%의 수율을 얻을 수 있었다. 상기한 결과에서 보듯이 대체로 DMC 수율과 부식도는 반비례하지만 적절한 첨가제를 조합하여 사용하면 부식없이 최대의 DMC를 얻을 수 있을 가능성은 있을 것으로 기대한다.

4. 결 론

메탄올 액상 산화법을 이용하여 DMC의 합성 반응에서 가장 큰 문제인 부식도를 낮추기 위한 첨가제를 찾고자 하였다. 전반적으로 반응이 많이 진행되지 않은 상태에서의 부식은 심하지 않았으나 DMC 수율이 30%를 초과하면 부식도가 급격히 증가함을 알 수 있었다. 20% 정도의 DMC 수율을 얻기 위해서도 어느 정도의 부식을 피할 수 없었으나 아민류를 첨가제로 사용하면 거의 부식 없이 DMC를 얻을 수 있었다. 특히 1-MI의 경우 그 사용량을 적절히 조절할 경우 약 33%의 DMC 수율을 보이면서도 0.5%의 비교적 낮은 부식도를 가질 수 있었으며 18% DMC 수율을 전혀 부식 없이 얻을 수도 있었다. 여기에 $Pb(NO_3)_2$ 를 추가 사용하면 24%의 수율을 얻을 수 있었다. 일반적으로 DMC 수율과 부식도는 반비례하므로 부식 없이 높은 DMC 수율을 얻을 수는 없으나 1-MI와 $Pb(NO_3)_2$ 와 같이 적절한 첨가제를 조합하여 사용하고 연속식 반응기에서 미반응된 반응물을 재순환시킨다면 반응기 부식 없이 DMC를 효과적으로 얻을 수 있을 것으로 기대한다.

감 사

본 연구는 청정생산기술개발사업의 일환으로 진행된 것입니다.

1. Delledonne, D., Rivetti, F., and Romano, U., "Developments in the production and application of dimethylcarbonate," *Appl. Catal. A*, **221**, 241-251 (2001).
2. Romano, U., Tesel, R., Mauri, M. M., and Rebor, P., "Synthesis of dimethyl carbonate from methanol, carbon monoxide, and oxygen catalyzed by copper compounds," *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **19**, 396-403 (1980).
3. Rivetti, R. and Romano, U., "Procedure for the production of alkyl carbonates," E.P. Patent No. 0,534,545 (1993).
4. Fenton, D. M. and Steinwand, P. J., "Noble metal catalysis. III. Preparation of dialkyl oxalates by oxidativie carbonylation," *J. Org. Chem.*, **39**, 701-704 (1974).
5. Gurnutt, G. L., "Catalytic vapor phase process for producing dihydrocarbyl carbonates," U.S. Patent No. 5,004,827 (1980).
6. King, S. T., "Oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate by solid-state ion-exchanged CuY catalysts," *Catal. Today*, **33**, 173-182 (1997).
7. Toshima, Y., Mori, K., and nakamura, H., "Catalyst for production of carbonate ester," J.P. Patent No. 1994-210181 (1994).
8. Cipriani, G. and Gioacchino, E., "Processo di carbosilazione di alcoli in fase eterogenea," I.T. Patent No. 998,309 (1976).
9. Takahashi, I. and Kojima, H., "Production of carbonate," J.P. Patent No. 1996-325204 (1996).
10. Welton, T., "Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis," *Chem. Rev.*, **99**, 2071-2083 (1999).
11. Jiang, T., Han, B., Zhao, G., Chang, Y., Gao, L., Zhang, J., and Yang, G., "Oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate in ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate," *J. Chem. Research (S)*, **9**, 549-551 (2003).