

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO
PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

MOŽNOST VYUŽITÍ OXIDU UHLIČITÉHO PŘI PŘÍPRAVĚ
DIMETHYLKARBONÁTU Z METHANOLU

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

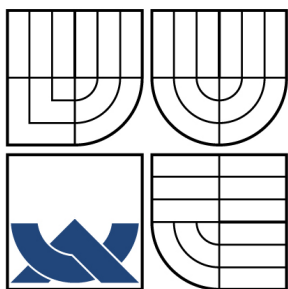
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

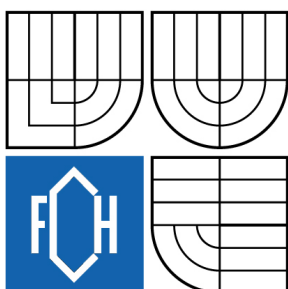
AUTHOR

JAROSLAV KŘENEK

BRNO 2007



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF
ENVIRONMENTAL PROTECTION

MOŽNOST VYUŽITÍ OXIDU UHLIČITÉHO PŘI PŘÍPRAVĚ DIMETHYLKARBONÁTU Z METHANOLU

THE POSSIBILITIES OF UTILIZATION OF CARBON DIOXIDE FOR THE PREPARATION
OF DIMETHYL CARBONATE FROM METHANOL

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

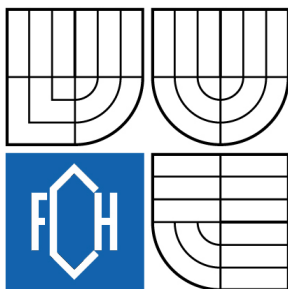
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

JAROSLAV KŘENEK

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

doc. Ing. JURAJ KIZLINK, CSc.

BRNO 2007



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce

FCH-BAK0127/2006

Akademický rok: **2007/2008**

Ústav

Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí

Student(ka)

Křenek Jaroslav

Studijní program

Chemie a chemické technologie (B2801)

Studijní obor

Technická chemie (2802R007)

Vedoucí bakalářské práce

doc. Ing. Juraj Kizlink, CSc.

Konzultanti bakalářské práce

Název bakalářské práce:

Možnost využití oxidu uhličitého při přípravě dimethylkarbonátu z methanolu

Zadání bakalářské práce:

Rešeršení práce na dané téma za použití všech dostupných literárních zdrojů a elektronických médií.

Termín odevzdání bakalářské práce: 31.7.2007

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Jaroslav Křenek
student(ka)

doc. Ing. Juraj Kizlink, CSc.
Vedoucí práce

Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.9.2006

doc. Ing. Jaromír Havlica, CSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Rešerše přípravy a výroby dimethylkarbonátu z methanolu a oxidu uhličitého, s využitím oxidu uhličitého jako významného odpadu z chemického průmyslu.

ABSTRACT

Research preparation and manufacture of dimethyl carbonate from carbon dioxide and methanol, with advantage of carbon dioxide as significant waste from chemical industry.

KLÍČOVÁ SLOVA

Dimethylkarbonát, oxid uhličitý, methanol, kyselina uhličitá.

KEYWORDS

Dimethyl carbonate, carbon dioxide, methanol, carbonic acid.

KŘENEK, J. *Možnost využití oxidu uhličitého při přípravě dimethylkarbonátu z methanolu*.
Brno 2007. 30 s. Bakalářská práce na Fakultě chemické Vysokého učení technického v Brně,
Ústavu chemie a technologie ochrany životního prostředí.
Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Juraj Kizlink, CSc.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

OBSAH

OXID UHLIČITÝ A JEHO PŘÍTOMNOST V ATMOSFÉŘE	6
PŘÍPRAVA DMC Z OXIDU UHLIČITÉHO A METHANOLU	8
PŘÍPRAVY A KATALYZÁTORY	8
VLASTNOSTI DMC	14
POUŽITÍ	16
DĚLENÍ A ČIŠTĚNÍ DIMETHYLKARBONÁTU	17
ZÁVĚR	19
ODKAZY	20
JINÉ REŠERŠE A RECENZE O DMC	28
SUPERKRITICKÝ TLAK OXIDU UHLIČITÉHO	28
OSTATNÍ LITERATURA	29
ZKRATKY	30

OXID UHLIČITÝ A JEHO PŘÍTOMNOST V ATMOSFÉŘE

Oxid uhličitý patří mezi “vysokotonážní”, atmosféru ohrožující odpad, vznikající při spalování fosilních paliv, hlavně v energetice, spalovnách odpadů a mnoha chemických výrobcích, ale jen při několika výrobcích se spotřebovává. Jeho přebytek ve světě je nyní asi 15 miliard tun. Vzhledem ke stoupajícímu množství oxidu uhličitého v atmosféře, samotná příroda už není schopna tak velké množství zpracovat asimilací a soustavné ničení lesních ploch a deštných pralesů tento stav jen zhoršuje.

Fotosyntéza je jediný chemický proces v přírodě, kde je oxid uhličitý rostlinami spotřebováván za tvorby škrobů, cukrů (které jsou dále enzymaticky přeměňovány na bílkoviny) a kyslíku. Celosvětově je ročně fotosyntézou spotřebováno asi 60 miliard tun uhlíku z oxidu uhličitého, ze kterého pomocí vody vznikne asi 130 miliard tun škrobů a cukrů a uvolní se asi 44 miliard tun kyslíku. Kromě asimilovaného oxidu uhličitého se průmyslovou činností uvolňuje ročně navíc asi 8 miliard tun a nyní je snaha toto množství snížit na maximálně 5,4 miliard tun ročně. Pouze asi polovina tohoto množství je přeměněna na biomasu, odhaduje se, že takhle zůstává v atmosféře asi 3,5 miliard tun oxidu uhličitého ročně navíc.

Předpokládá se, že země **G7** společně s Ruskou federací, Indií a Čínou dohromady vyprodukují 75 % všech skleníkových plynů. V zemích Evropské unie je to asi 12 tisíc velkokapacitních zařízení (elektrárny, teplárny, spalovny apod.), které produkují celkem až 40 % všech emisí EU. Velkým znečišťovatelem ovzduší je i letecká doprava, jejíž hustota, díky společností s levnými letenkami, neustále roste (jedno letadlo podle svého výkonu na trase Londýn – New York vyprodukuje asi 7-10 tun oxidu uhličitého). Dalším velkým znečišťovatelem je automobilová doprava. Běžný automobil na kilometr jízdy vyprodukuje, podle obsahu válců, 130-170 gramů oxidu uhličitého. Požadováno bude maximálně 140 g/km.

V České republice se asi 75 % energie získává ze spalovacích procesů a produkce oxidu uhličitého v roce 2003 činila asi 12,6 tun na obyvatele. Z toho pouze asi 0,6 tuny bylo zpracováno fotosyntézou. V USA díky technickým řešením snížili množství oxidu uhličitého na obyvatele během pěti let na asi 5 tun ročně. V rámci snižování velkého množství emisí je zde důležitou otázkou ekonomických nákladů, protože to přinese zvýšení cen elektrické energie, zemního plynu, páry (tedy i tepla pro obyvatelstvo) a v neposlední řadě i zvýšení cen pohonných hmot, které se promítne i do ostatních cen, včetně potravin.

Důležitým faktorem pro snižování emisí je **úprava spalovacího procesu energetických a odpadových zařízení**. Pro uhelné technologie je uhlí za vysoké teploty s použitím vodní páry zplyňováno. Oxid uhličitý a oxid siřičitý se oddělují a zpracovávají na **energósádovec**. Jako zařízení se zde používají plynové turbíny a celý proces se vede v paroplynovém cyklu. Rozšířené používání systému **fluidního spalování** méně hodnotných uhlí je zde **nevhodné**, protože produkuje velké množství emisí. Zlepšení procesu lze dosáhnout také pomocí **recirkulace odplynů** hlavně u spaloven odpadů, čím lze snížit množství emisí až o 50 %.

V současnosti se vyvíjejí technologie na **separování oxidu uhličitého z průmyslových plynů**, hlavně z plynových a paroplynových elektráren, které jsou konkurencí atomovým elektrárnám. Zatím se jako nejperspektivnější technologie jeví jeho zachycování pomocí **vápence**, při němž vzniká koncentrovaný oxid uhličitý vhodný pro **trvalé uskladňování** do podzemních nebo podmořských rezervoárů, případně pro jeho další využití v uvedených

průmyslových odvětvích. Tento energetický projekt je i v plánu koncernu **ČEZ a.s.** a budou jím vybaveny všechny nové uhelné elektrárny v České republice.

V průmyslu se nyní oxid uhličitý využívá jako **hasivo** pro všechny druhy ohně (sněhové přístroje typu Polar) v různě automatizovaných systémech. V menší míře se používá i jako **chladiivo** v klimatizačních jednotkách, kde nahrazuje **CFC chladiiva** (feony, frigeny, ledony aj.). Progresivní trend má i ve funkci **nadouvadla** pro některé zpěnovatelné plasty (PS, PUR) a někde také i jako **vehikula**. Velká spotřeba je ho nyní jako **čistidla** na čištění povrchů od organických látek, kde jako nepolární rozpouštědlo plní více funkcí při odstraňování nečistot a zbytků past, laků, nátěrů, živic aj. (zmrazuje, rozpouští, odstraňuje), což se využívá jak v metalurgickém, tak i v elektrotechnickém i elektronickém průmyslu. V současnosti se hodně pracuje na problematice **membránové separace oxidu uhličitého** a následně jeho využití jako inertního plynu při těžbě ropy (natlakování), když se v ložisku nachází už jen poslední podíly ropy (tyto by bylo nutno mechanicky čerpat na povrch), čímž se zvýší jejich výnos.

Po chemické stránce je oxid uhličitý **plyn s velmi nízkou reaktivitou**. Jako surovina slouží pouze pro několik chemických výrob. Kromě několika „okyselovacích“ postupů, jako jsou **výroba cukru** (saturace), **fenolu a krezolů** při fenolátovém procesu zpracování karbolové frakce uhelného dehtu, případně jako nadouvadlo některých **pěnových plastů** jsou to nyní jen asi tři velko–tonážní výroby, při kterých se oxid uhličitý zpracovává ve velkém množství.

Hlavní je známá **velkovýroba močoviny** přes karbamidan amonný $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{ONH}_4$ (EXO) a jeho tepelným rozkladem na močovinu a vodu (ENDO), což probíhá obvykle při teplotě asi 180 °C a tlaku min. 20 MPa. Na druhém místě je nyní stále více používána **konverze methanu oxidem uhličitým** na oxid uhelnatý a vodík při teplotě asi 600 °C (ENDO) na niklovém katalyzátoru (aktivita kovů pro katalyzátor zde klesá od niklu přes cobalt rychle k železu). Získanou směs plynů lze potom upravit na syntetický plyn ($\text{CO} + 2 \text{H}_2$) pro výrobu Fischer-Tropschovu syntézu nebo ($\text{CO} + \text{H}_2$) pro výrobu methanolu. Kombinací s parním reformingem lze získat dobré výsledky. Získané syntetické uhlovodíky a methanol lze využít také při přípravě „alkoholizovaných“ paliv.

Na třetím místě je amoniakální **karbonatace solanky** pro výrobu sody procesem Solvay. V menším rozsahu je to ještě proces výroby **kyseliny 2-hydroxybenzoové** (salicylové) Kolbe-Schmittovou syntézou z fenolátu sodného a oxidu uhličitého při teplotě asi 150 °C a tlaku asi 0,6 MPa (ENDO). Při použití fenolátu draselného je produktem reakce **kyselina 4-hydroxy-benzoová** (nipakyselina). Obě kyseliny mají použití ve farmaceutickém, kosmetickém a gumárenském průmyslu. V menším rozsahu se používají jako součást fungicidů pro ochranu dřeva.

Zajímavým procesem je také příprava **dialkylkarbonátů** z příslušného alkoholu a oxidu uhličitého v tlakovém zařízení (ENDO). Největší zájem je zde hlavně o **dimethylkarbonát** /616-38-6/ jako přísady do motorové nafty a benzínu, lithiových baterií a náhrada vysokotoxického plynu **fosgenu** při syntéze dalších karbonátů, případně i toxického **dimethylsulfátu** při methylačních reakcích. Značný zájem je také o látku **diethylkarbonát** /105-38-6/ pro výrobu polykarbonátů bez použití fosgenu. Dosud se ve velkém tyto látky připravují oxidační karbonylací příslušných alkoholů tj. s použitím výbušného a toxického oxidu uhelnatého. Příprava z oxidu uhličitého má i při použití poměrně drahých katalyzátorů hlavní **nevýhodu ve formě tvořící se vody**, která celý proces **zastaví** a mnohé katalyzátory

i **znehodnotí**. Výtěžky produktů jsou proto obvykle pouze asi 17 %. Proto by zde byla vhodná **kombinace dvou reakcí**, přičemž voda vznikající při přípravě karbonátu „in situ“ by ihned sloužila jako reaktant pro druhou reakci. Zatím se nám nejvhodnějším ukazuje proces s methanolem, oxidem uhličitým a olefiny, kde vznikající voda voda hydratuje ethylen za vzniku ethanolu, propylen za vzniku izopropanolu a izobutylen za vzniku terc-butanolu, které s oxidem uhličitým poskytnou další karbonáty. Vzniklá směs dimethylkarbonátu (t.t.: 3 °C, t.v.: 90 °C), diethylkarbonátu (t.v.: 125 °C), methanolu (t.v.: 65 °C) a případně dalších alkoholů s příslušnými alkylkarbonáty, se poměrně snadno rozdělí destilačně. Problém je zde najít společný a účinný katalyzátor, nejlépe v heterogenní formě. Zatím se ukazuje výhodné uskupení $\text{HPO}_3\text{-H}_3\text{PO}_4/\text{CeO}_2\text{-GeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ včetně zeolitů v H^+ -formě [1].

PŘÍPRAVA DMC Z OXIDU UHLIČITÉHO A METHANOLU

Zatím se v praxi se **dimethylkarbonát (DMC)** obvykle vyrábí z fosgenu, ale ve větším měřítku hlavně oxidační karbonylací methanolu za přítomnosti měďnatých a paladnatých katalyzátorů, často i s použitím zeolitů [2-9]. Proces probíhá obvykle kontinuálně za mírného přebytku kyslíku (asi 5-10 %) k oxidu uhelnatému při teplotách 50-200 °C, tlaku 5-10 MPa a době od 2 do 8 hodin, na katalyzátorech CuCl , CuCl_2 a PdCl_2 , za přítomnosti HCl , ve výtěžcích 5 až 15 % na jeden průchod. Všeobecně se zde jedná o dost nebezpečné technologie, už jen z hlediska nebezpečí práce s oxidem uhelnatým, které jsou už v praxi zavedené a neustále se vylepšují, hlavně co se týče katalytického systému (aktivní složkou je zde oxychlorid měďnatý) s použitím různých přísad hlavně lanthanidů a heterocyklických komplexů [2,8,9].

Příprava **dimethylkarbonátu (DMC)** z oxidu uhličitého a methanolu je založena na ENDO reakci za použití různých katalyzátorů. Podle nich se potom v procesu vyžadují různé teploty, tlaky a také reakční časy. Pokud není v reakční směsi přítomen vhodný **lapač vody**, tak se proces v rovnovážném stavu zastaví a směs se po vysušení obvykle podrobí destilaci. Použitím vhodných lapačů vody lze získat větší množství DMC a lépe tak využít katalyzátor. Proto se výzkumné práce za poslední dobu (asi tak od roku 2000) zaměřují hlavně na dva problémy a to **odstraňování reakční vody a regenerace katalyzátoru**, případně i použití takových katalyzátorů, které regeneraci prakticky ani nepotřebují [10].

PŘÍPRAVY A KATALYZÁTORY

Vzhledem k tomu, že reakce je daná: reakcí methanolu s oxidem uhličitým vzniká voda a dimethylkarbonát. Jednotlivé přípravy se proto liší, především katalyzátory. Katalyzátory lze rozdělit do několika skupin podle chemického složení a vlastností.

Katalyzátory na bázi dialkylciničitých alkoxidů

Ekologickou a zajímavou přípravou **DMC** jsou technologie založené na reakci oxidu uhličitého s methanolem za použití organociničitých sloučenin (OTC) jako katalyzátorů [11],

ze kterých se nejlépe osvědčily dialkylcindimetoxidy [11-25] a to hlavně dibutylcindimetoxid [11-20,23-25], méně ale už dimethylcindimetoxid [12,13,17,18,21,22], nebo také nověji i dicyklopentadienylcindimetoxid [12,13]. Vhodné jsou i alkoxidy kovů jako cínu a titanu [23] a nověji i horčíku [24] hlavně magnesiumdimetoxidu [24-27], nejlépe s přísadou methyljodidu [27]. Sloučeniny zirkonia mohou být pro tento účel údajně také vhodné, ale dosud nebyly prakticky odskoušeny [23].

Reakční teploty jsou 120-200 °C, tlaky 6,6-8,5 MPa, čas 6-12 resp. až do 27 hodin a výtěžky v rozsahu 5-55 %. Možnosti výběru vhodných katalyzátorů z této skupiny jsou jak je vidět dost velké [18,29]. Velmi nadějnou je zde technologie s použitím bazických zeolitů jako katalyzátorů [30,31]. Při použití přibližně stejných reakčních podmínek lze získat DMC v dobrém výtěžku přičemž zde vzniká jako vedlejší produkt také značné množství acetonu při menším množství dimethyletheru (DME). Zatím ale není známo, že by některá z uvedených technologií byla realizována v praxi.

Mechanismus reakce dosud není přesně znám. Navržený modelový proces jako tzv. „vklíňování“ molekuly oxidu uhličitého do molekuly katalyzátoru [11,31,32] byl později zčásti potvrzen i NMR studiemi [33,34]. Poslední práce ukazují i na vznik složitějšího komplexu jako meziproduktu reakce [15,16,17,22]. Důležitým faktorem hlavně na selektivitu reakce je čistota a hlavně tlak oxidu uhličitého. Vzrůstajícím tlakem oxidu uhličitého klesá tvorba DME [16,17,22].

Při přípravě DMC z methanolu a oxidu uhličitého DBTO reaguje s hexanolem v PhMe refluxováním po dobu 12 hodin, potom se tento katalyzátor použil na reakci CO₂ s hexanolem při 130 °C a 288 hodin a získal se produkt DHC ve výtěžku až 75 % [35]. Při jiném způsobu DBTO reaguje s hexanolem v PhMe refluxováním po dobu 12 hodin, potom se tento katalyzátor použil na reakci CO₂ a MeOH při 130 °C po dobu 14 hodin a získal se DMC ve výtěžku asi 44 % [36]. Dalším případem je příprava DMC s použitím katalyzátorů dibutylcindimetoxidu a dibutylcindiisokyanátu [37]. Při teplotě 180 °C a tlaku 300 atm. (30 Mpa), reaguje CO₂ + MeOH + aceton-dimethylacetal + dimethylcindimetoxid, V = 5 %, zde ovšem figurují další komponenty [38]. Nebo syntéza DMC z oxidu uhličitého a methanolu s katalyzátorem dimethylcindimetoxidem za tlaku do teploty 150 °C [39]. Další metoda představuje mísení oxidu uhličitého a methanolu, zvýšení teploty a tlaku s tímto katalyzátorem Bu₂Sn(OMe)₂ za vzniku DMC a vody [40]. Při další možné přípravě DMC z oxidu uhličitého a methanolu je katalyzátorem zase Sn₂(OMe)₄/SiO₂, utváří se můstková struktura, mezi kyslíkem a cínem. Oxid uhličitý se naváže na Sn⁴⁺ ionty a za vysoké teploty se transformuje na methoxykarbonát a posléze na DMC. Katalyzátor má 100% selektivnost na DMC a dobrou reaktivitu, vzniká převážně DMC a voda s malým množstvím oxidu uhelnatého a methanu [41]. Obdobnou přípravou je příprava s použitím Sn₂(OMe)₂Cl₂/SiO₂ jako katalyzátoru, reakce probíhá za teploty 140 °C, katalyzátor je 100% selektivní k DMC. Křemík podporuje můstkový komplex Sn₂(OMe)₂Cl₂/SiO₂, struktura jeho povrchu má vliv na adsorpci vlastnosti a reaktivitu, protože reakce na povrchu katalyzátoru probíhá, chemisorpcí se přichytí oxid s methanolem a vznikne Sn₂(OMe)₄/SiO₂, s ním pak reaguje CO₂ a přes methylkarbonát vznikne DMC [42]. Dalším katalyzátorem je 1-methoxy-3-methylcarbonato-tetrabutylstannoxid, poměr CO₂ : CH₃OH je 1:1 teplota 150 °C a tlak 20 MPa. [43]. Další možností je připravovat dimethylkarbonát z oxidu uhličitého a methanolu v přítomnosti dialkylcinoxidů, při odstraňování vody cirkulací přes molekulární síto A [44]. Obecně karbonátové estery připravíme reakcí (R¹)_g(R²)_hM¹(O)_i [M¹ = kovy skupin 4A a 4B; R¹, R² = (cyclo)alkyl, aralkyl, aryl; g, h = 0-2; g + h = 0, 2; i = 1, 2; g + h + 2i = 4] s R³OH

[R³ = cyclo)alkyl, aralkyl, aryl] a odstraněním vody. Katalyzátor například připravíme z Bu₂SnO s n-hexanolem v PhMe a pod refluxem za 12 hodin poskytneme čisticí alkoxydy, které katalyzují reakci CO₂ s CH₃OH při 149 °C a po 14 hodinách dají 44 % DMC [45].

Příprava DMC s katalyzátory na bázi dialkylcínitých alkoxydů dosahuje velmi zajímavé výtěžnosti, ale hodí se jen pro přípravu v laboratořích, protože jsou značně toxické a jsou drahé, navíc se hydrolyzují bez možnosti regenerace a proto vyžadují v reakční směsi také přítomnost lapačů vody, proto by výroba byla příliš nákladná. Zatím nejlepšími a nejučinnějšími katalyzátory jsou **dialkylcínité alkoxydy** hlavně dibutylcínité alkoxydy (methoxydy, ethoxydy aj.), které jsou i komerčními produkty. V tomto směru se hodně práce udělalo na FChPV STU v Bratislavě [12,13,23].

Katalyzátory na bázi ostatních dialkylkovových alkoxydů

V katalyzátorech lze použít i jiné kovy než cín. Dobré vlastnosti mají hořčík, titan a nikl. DMC na katalyzátoru s hořčíkem připravíme v autoklávu s magnetickým mícháním tak, že Mg reaguje s MeOH při 120-150 °C a 0,2 MPa po dobu 1-3 hodin pod vodíkem, získáme dimetoxid hořčíku, ten bude jako katalyzátor reagovat se superkritickým CO₂ a MeOH při teplotě 160 až 190 °C po dobu asi 5 až 6 hodin [46]. SiO₂ je nosič dvouatomů titanu v methoxydovém komplexu, Ti₂(OMe)₄/SiO₂, reakce probíhají výměnou iontů na povrchu katalyzátoru a chemisorpcí na můstcích (Ti-O-Me) a vzájemnou reakcí CO₂ a CH₃OH, získáme DMC a vodu [47]. Dalším prvkem v katalyzátorech je nikl, jako Ni₂(OCH₃)₂/SiO₂. Mechanismus přípravy DMC je obdobný jako u titanu. Teplota reakce je 100-200 °C [48,49].

Katalyzátory na bázi alkyljodidů (CH₃I), KX a látek s halogenidy

Velmi rozsáhlou skupinou katalyzátorů jsou katalyzátory s alespoň jednou látkou obsahující halogen. Tyto jsou rozděleny do několika skupin podle reaktantů a reakčních mechanismů.

Katalyzátory na bázi CH₃I + K₂CO₃

Tyto přípravy jsou velmi podobné a liší se většinou jen teplotou, tlakem a vzájemnými molárními poměry reaktantů: DMC může být syntetizováno z CO₂ a methanolu na krystalickém K₂CO₃ (hlavní katalyzátor), CH₃I a molárním síť 4A (dehydratační činidlo). Při teplotě 72 až 92 °C po dobu 6 až 12 hodin. Molární poměr CO₂, CH₃I, K₂CO₃ a molekulového síta k CH₃OH jsou 3-8:1, 1:5-10, 1:30-100 a 1:10-30 [50]. Nebo ho můžeme připravit reakcí CO₂ a MeOH + MeI + K₂CO₃ při 4,5-8,0 MPa, růstem tlaku CO₂ klesá podíl DME [51]. Následující příprava je víceméně totožná DMC z CO₂ a MeOH při katalýze MeI a potaší při kritickém bodu oxidu uhličitého [52]. Další přípravou DMC je reakce methanu a CO₂ s methyljodidem jako katalyzátorem a uhličitánem draselným jako promotorem. Reakce se provádí v nerezovém autoklávu o objemu 500 ml s magnetickým míchadlem a elektrickým vyhříváním. Při kritickém tlaku CO₂ je výtěžnost optimální. Je nutné vyřešit ododělení vody od produktu. [53]. Poslední příprava se od předchozích liší použitím 1-ethyl-3-methylimidazol bromidu. Iontových roztok 1-ethyl-3-methylimidazol bromidu podporuje syntézu DMC z CO₂ a CH₃OH v prostředí K₂CO₃ a CH₃I. [54].

Katalyzátory na bázi CH₃OK a CH₃I

Také přípravy z MeOK a MeI se liší pouze v reakčních podmínkách. Přímá syntéza dimethyl karbonátu z methanolu a oxidu uhličitého s využitím CH₃OK jako katalyzátorem v přítomnosti MeI. Výsledky ukazují CH₃OK jako efektivní katalyzátor, výtěžnost 16,2 % a 100% selektivita na DMC [55]. Další příprava potvrzuje údaje předešlého. Katalyzátor MeOK s přísadou MeI zvyšuje výtěžnost reakce na 16,2 % až na totální selektivitu za mírných podmínek. Vliv katalyzátoru jest zde diskutován [56]. Také další příprava dospěla k obdobným výsledkům jako předchozí. V další přípravě DMC figuruje CH₃OK jako katalyzátor a CH₃I jako promotor. Reakce probíhá za teploty 60-80 °C a tlaku 1,5-2 MPa, selektivita na DMC je 100% a výtěžnost se pohybuje od 4 do 16 % a katalyzátor je znovu použitelný [57].

Katalyzátory na bázi KX a oxidů kovů

Katalyzátor je složen z 10-60 % z draselného halogenidu (KI, KCl, KBr) a z oxidu kovu nebo zeolitovém molárním sítu na SiO₂/Al₂O₃ s molárním % (2-50):1 a 40-90 %. Oxidy kovů mohou být Al₂O₃, ZnO, ZrO₂ nebo SiO₂. Zeolitové síto je typu A, X, L nebo ZSM-5. Proces přípravy katalyzátoru tvoří kalcinace při 200-400 °C po dobu 1-4 hodin, namočení a máčení v 5-30% roztoku draselného halogenidu po dobu 8-24 hod, sušení při 80-120 °C a kalcinaci při 200 až 500 °C po dobu 2 až 6 hodin [58]. Obdobným postupem je příprava, kdy je katalyzátor složen ze 40-90 % z KX a to jako KI, KBr anebo KCl na Al₂O₃, ZnO, ZrO₂ anebo SiO₂ a molekulovém sítu typu A, X, L anebo ZSM-5. Příprava katalyzátoru probíhá v několika krocích. Začíná kalcinací za teploty 200-400 °C po dobu 1-4 h, ponoření do 5-30% roztoku KX, vaříme 8-24 hodin, sušíme při 80-120 °C a kalcinujeme při 200-500 °C po dobu 2-6 hodin, čím získáme potřebný katalyzátor pro syntézu DMC [59]. Při použití MgO jako katalyzátoru (4:3:10 KCl:K₂CO₃:MgO) při výrobě DMC, vznikne směs DMC, propylenkarbonátu, propylen glykolu a malého množství 1-methoxy-2-propanolu, výchozí suroviny jsou CO₂, CH₃OH a propylen oxid [60]. Jako nosič katalyzátoru lze využít také SiO₂. Povrch systému MgSiO-KF váže CO₂, pomocí kyslíkových můstků (Mg-O-Si) na něj se poté naváže methanol. KF nepodporuje přímo syntézu, ale pomáhá svojí polaritou vázat oxid uhličitý na můstky a poté i adsorpci methanolu. Stejný postup je i u katalyzátoru Cu-KF/MgSiO, kde se zkoušel i membránový reaktor pro odvod vody z reakce [61,62]. V další syntéze se místo draselného halogenidu použít epichlorhydrin. Syntéza DMC z CO₂, CH₃OH a epichlorhydrinu při teplotě 130 °C a molárním poměru methanol: epichlorhydrin 4:1. Syntéza je katalyzovaná s polymerem (akrylamidový-akrylonitrilový-divinylbenzenový komplex) síkato-kovovým komplexem zinku [63].

Katalyzátory na bázi CH₃I

Parametry systému CO₂-CH₃OH-CH₃I-H₂O-DMC a simulace reakčních systémů pro kontinuální reaktor, při kritické teplotě a tlaku oxidu uhličitého je předmětem zkoumání další reakce. Poměr CO₂ : CH₃OH je 8:2 nebo 7:3, při teplotě 80 °C nebo 120 °C [64]. Příprava DMC s KOH jako katalyzátorem za přítomnosti MeI. Na reakci má vliv iontový charakter roztoku. Katalyzátor je vysoce selektivní k DMC a má vyšší výnosy. Nicméně 1-ethyl-3-

methylimidazolbromid katalyzuje konverzi methanolu na produkt rychleji a také i s větším výtěžkem [65].

Katalyzátory na bázi organických oxidů

Připravit DMC lze i z ethylenoxidu, MeOH a CO₂ na katalyzátoru KI na K₂CO₃ za superkritických podmínek. Ethylenoxid a CO₂ nejprve dali DEC a tento s MeOH dal DMC a ethylenglykol. Vznik DEC je rychlá reakce a jeho transesterifikace na DMC je pomalá reakce. Reakcí DEC a MeOH vzniká i vedlejší produkt 2-methoxyethanol, který lze dobře zužítkovat [66]. Další reakce je vsázková syntéza DMC s využitím ethylen oxidu, methanolu a oxidu uhličitého a jodidu draselného s uhlíčanem draselným jako katalyzátory se superkritickým tlakem CO₂. Prvně reaguje EO s CO₂, vytvoří se ethylenkarbonát, ten potom reaguje s methanolem a vzniká DMC a ethylenglykol. Vznik EC je poměrně rychlá reakce, za to transesterifikace na DMC velmi pomalá [67]. Stejná reakce, ale jiné podmínky představují další syntézu DMC z CO₂, CH₃OH a ethylen oxidu v jenom kotli. EO reaguje s CO₂ a zároveň vznikající ethylkarbonát reaguje s CH₃OH. CO₂ je v superkritickém stavu. Teplota se pohybuje od 80 do 140 °C a tlak od 5 do 15 MPa. Reakce je katalyzována KI s K₂CO₃, při pokusech se poměr KI : K₂CO₃ měnil od 1:3 do 5:3 [68]. Homogenní binární katalyzátor n-Bu₄NBr/n-Bu₃N aktivuje syntézu DMC z methanolu, styrenoxidu (SO) a superkritického oxidu uhličitého [69].

I když je skupina katalyzátorů s halogenidy velmi rozsáhlá a prozkoumaná a jsou relativně levné, je snaha je nahradit jinými katalyzátory a to především kvůli toxicitě většiny sloučenin obsahující halogenidy.

Přípravy DMC katalyzované oxidy kovů

Použití oxidů kovů je zatím málo prozkoumanou skupinou sloučenin vhodných jako katalyzátory pro syntézu DMC z CO₂ a methanolu. U syntézy z CO jsou oxidy kovů dobře prozkoumány a široce používány, a to především oxidy paladia a mědi nebo jejich směsi.

Velmi dobré výsledky při přípravě DMC z oxidu uhličitého a methanolu poskytují oxidy zirkonu a ceru, většinou jde o jejich vzájemné kombinace. Připravit lze dimethylkarbonát s pevným katalyzátorem CeO₂-ZrO₂, ale i zde má voda špatný vliv na rovnováhu reakce a na její výtěžnost. U této přípravy je H₂O odstraňována 2,2-dimethoxypropanem [70]. Při přímé syntéze DMC z methanolu a oxidu uhličitého byl nejlepším katalyzátorem ZrO₂, z těchto zkoušených oxidů: Ag₂O, Fe₂O₃, HfO, In₂O, MgO, mastek [Mg₃-Si₄O₁₀(OH)₂], tuhé soli ZrO₂ spolu s Ce, Pr nebo Y (které pracují jako amfoterické kyselé a zásadité katalyzátory). Pevné soli ZrO₂ s 10 mol% Ce⁴⁺ dávají vysoké výtěžky DMC (0,67-0,83 mol %) při teplotě 110 až 170 °C s 709,8 mmol CO₂ a 345,6 mmol MeOH při reakčním čase 1-6 hodin. [71]. Nejvýhodnější poměr ceru a zirkonu v krystalech oxidu, který byl používán v katalyzátorech je Ce_{1-x}Zr_xO₂ a to forma Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂, která má nejlepší reaktivitu. Rychlost reakce přímo závisí na **obsahu zirkonu** v katalyzátoru [72]. Téměř stejnou přípravou jako předchozí, je příprava, kdy je rozdíl v tom že, katalyzátor je před reakcí impregnován 5 % vodíkem. Srovnání s jinými kovy. [73]. Připravit DMC lze i se samostatným oxidem zirkoničitým jako katalyzátorem. ZrO₂ tvoří dvě krystalické formy, čtverečnou (t-ZrO₂) a jednoklonnou (m-ZrO₂). Na jednoklonné formě reakce probíhala rychleji

než na čtverečné formě. Při této reakci se OH^- skupina alkoholu (methanolu) chová jako Brønstedova zásada a $\text{Zr}^{4+}\text{O}^{2-}$ jako pár Lewisovy kyseliny a zásady. [74].

Dalším hojně používaným katalyzátorem je **oxid zinečnatý** a to jak při přímých syntézách, tak v kombinaci s jiným oxidem nebo v přípravách, ve kterých kromě methanolu a oxidu uhličitého figuruje další látka, touto látkou je nejčastěji močovina, epoxidy, alkyloxidy. Přidaná látka snižuje vliv vody na reakci, také vznikají mimo DMC další látky, například dioly. Syntézou CO_2 , CH_3OH a propylenoxidu s ZnO jako katalyzátorem, při teplotě 160°C , dosáhneme výtěžnosti 11,75 % DMC [75]. Jsou to integrované procesy, ve kterých reagují alifatické monohydrické monoalkoholy s CO_2 a epoxidy (alkylenoxidy) a produktem je směs dialkyly a diolů, bez přítomnosti halogenů (< 5 ppm) [76]. V další přípravě dimethylkarbonátu byla použita močovina, CO_2 a methanol, jako katalyzátory byly použity různé oxidy kovů, ale oxid zinečnatý dosáhl nejvyšší výtěžnosti. Molární poměr methanol/močovina byl 20, teplota 180°C , čas reakce devět hodin, dosažený výtěžek DMC je maximálně 22,6 %. Deaktivovaná centra na použitém katalyzátoru potom byly regenerovány kalcinací. Když se jako katalyzátor použije binární směs oxidů prodlouží to dobu použití katalyzátoru: ZnO-PbO 1,4 krát a $\text{ZnO-La}_2\text{O}_3$ 1,13 krát [77]. Přípravy DMC lze použít i k přípravám jiných karbonátů, jako je například propylenkarbonát. Připravíme je z močoviny, CO_2 a příslušného alkoholu. DMC z methanolu spolu ZnO , který byl lepší než MgO a Bu_4Sn . Pro přípravu PC se použil místo methanolu propylenglykol a MgO a ZnO jako katalyzátory [78]. Katalyzátor tvořený směsí oxidů kovů a SiO_2 ($\text{Cu/NiO-MoO}_3/\text{SiO}_2$) využívá k reakci povrch a isometrickou impregnaci, spolu s chemisorpcí a fotoabsorpcí. Kdy absorbuje viditelné spektrum světla, chová se jako polovodič ($\text{NiO-MoO}_3/\text{SiO}_2$) a zachycuje teplo, kterým pak stimuluje syntézu a zároveň díky Mo^{6+} a Ni^{2+} se chová jako Lewisova kyselina a vytváří na Mo-O-Ni místo pro sorpci CO_2 . Rychlost reakce není vysoká, koverze MeOH je 13,9 % se selektivitou na DMC 0,9 [79].

Katalyzátory na bázi fosforečných kyselin na oxidu zirkoničitém

Tato skupina sice také využívá jako katalyzátory oxidy kovů, ale všechny jsou použity v kombinaci s fosforečnými kyselinami. Jde o selektivní syntézy DMC z CO_2 a MeOH na katalyzátoru $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{ZrO}_2$ za mírných podmínek. Aktivita katalyzátoru závisí na tlaku CO_2 a má dvě maxima v 4,0 a 7,6 MPa. Katalyzátor je zde Brønstedovou kyselinou a posiluje aktivaci MeOH a katalytickou aktivitu ZrO_2 [80]. Když 12-wolframfosforečnou kyselinu s ZrO_2 (t.j. $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{ZrO}_2$) použijeme jako sol-gel, při tlaku 4,0 - 7,6 MPa je tvorba DME menší, ale katalytická aktivita je stále velice závislá na tlaku CO_2 [81]. Pokud do katalyzátoru přidáme k ZrO_2 fluorid vápenatý, získáme vynikající stabilitu, připravíme ho slisováním 15 - 30 % CaF_2 a 70 - 85 % ZrO_2 [82]. Zajímavé jsou i katalytické vlastnosti V_2O_5 jako katalyzátoru pro přímou syntézu DMC z CO_2 a MeOH . V_2O_5 je v prostředí H_3PO_4 vhodný pro selektivní a přímou syntézu DMC [83].

Katalyzátory jako soli kyseliny octové

Jako katalyzátorů se v těchto přípravách DMC, používají kovové acetáty typu $(\text{AcOO})_2\text{M}$ nebo $(\text{AcOO})_4\text{M}$. Pro tento účel je popsáno použití kovových solí kyseliny octové (acetátů rtuti, hořčíku aj.), ale s většinou z nich se nedosáhlo deklarovaných výsledků. Lepších výsledků se ale dosáhlo použitím tetraalkoxidů kovů (Sn , Ti), které jsou ale také značně

senzitivní na přítomnost vody v reakční směsi. Nebyl zde prověřen ještě účinek sloučeniny s použitím zirkonia. Určitou možností je výroba DMC reakcí acetalu s oxidem uhličitým a jeho separace [23, 84, 85].

Katalyzátory na bázi tetrakarbonylů kovů

U těchto příprav byl DMC připraven ve výtěžku 73 %, zahříváním MeOH s $\text{Co}(\text{CO})_4$ a CO_2 při 2 MPa a teplotě 80 °C po dobu 2 hodin, odstraněním přebytku MeOH zahříváním zbytku s CO při 8 MPa a 80 °C po dobu 4 hodin, rozkladem komplexu s tetrakarbonylem kobaltu a dalším zpracováním zbytku s CO při 8 MPa a teplotě 100 °C po dobu 12 hodin. Tato příprava ovšem užívá v čistících krocích oxid uhelnatý, jehož použití se chceme vyhnout [86].

PŘÍPRAVA DMC ROZKLADEM ESTERŮ KYSELINY OXALOVÉ

Příprava DMC rozkladem oxalátů (šťavelanů) je zde pouze pro doplnění, jelikož se při nich přímo nespotebovává oxid uhličitý, ani methanol, a navíc by jsme museli nejdříve vyrobit (připravit) patřičný oxalát. Tyto přípravy mají ale velký výtěžek, proto malé množství jako pro laborař, lze tou cestou připravit. Například dekarboxylací dialkyloxalátů za přítomnosti K, Rb anebo Cs uhličitánů, karboxylátů, halogenidů a fosforečnanů v kapalně fázi. Dimethyloxalát s potaší při 220 °C po 3 hodinách dává DMC ve výtěžku až 95 %, při konverzi 62 % a selektivitě asi 0,96 [87]. Obdobně pak dekarboxylací dialkyloxalátů za přítomnosti kvarterní amoniové soli, kdy reaguje dimethyloxalát s Me_4NCl při 220 °C po třech hodinách dává DMC ve výtěžku asi 85 % [88]. Jinou možností je příprava opět dekarboxylací dialkyloxalátů, ale v parní fázi za přítomnosti alkalických sloučenin. Dimethyloxalát s $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{C}$ při 205 °C po 2 hodinách dala DMC ve výtěžku až 95 %, při konverzi až 100 % a selektivitě až 0,95 [89].

VLASTNOSTI DMC

Dimethylkarbonát (DMC), dimethylester kyseliny uhličitě je bezbarvá těkává kapalina ostrého zápachu (CASN: 616-38-6). DMC tvoří s methanolem azeotrop o složení asi 70 % DMC a 30 % MeOH. Čistý DMC lze připravit obvykle azeotropickou nebo extrakční destilací s různými činidly [90,91] jako jsou běžně hexan [92], anilin, benzonitril, methylbenzoát, N,N-dimethylanilin nebo cyklohexanon [93], nižší parafíny nebo cykloparafíny [94] a nověji i anisol [95]. Čistý DMC má t.t.= - 3 °C, t.v.= 90 °C, $d^{20}_4 = 1,0691$ a $n^{20}_D = 1,3682$. Má velmi nízkou toxicitu a tím je pro použití ze zdravotního hlediska lepší než DMS včetně dalšího srovnání:

Látka	t.t.	t.v.	cena	ADR/RIV	UN	LD ₅₀ oral	LD ₅₀ dermal
	°C	°C	EUR/kg	třída obal	kód	mg/kg potkan	mg/kg králík
DMC	- 3	90	15	3/III	1161	9.000	6.000
DMS	- 32	188	20	6.1/I	1595	205	100

Z čeho je vidět, že DMC se přepravuje dle Dohody ADR/RID jako hořlavina, ale DMS (CASN: 77-78-1) jako toxická látka (poškozuje DNA a lymfocyty). Rozdíl ceny je zajímavý ale rozdíl v toxicitě je u nich už značný. Problematika přípravy DMC se řeší obvykle v rámci výzkumu využití oxidu uhličitého pro přípravu organických produktů.

Pro účely výroby a čištění je potřebné znát chování a vlastnosti směsí DMC a jiných látek, především směsí s vodou a methanolem.

Studiem plynné fáze, konkrétně reakce OH radikálu s dialkylkarbonáty, v tomto případě s dimethyl karbonátem, pomocí pulsní laserové fotolýzy, kdy laser vyvolává fluorescenci, při teplotách od -10 až 99 °C byly stanoveny **rychlostní konstanty** reakce odvozené z Arrheniovy rovnice, jako funkce teploty. Pro dimethylkarbonát je obvykle uváděna hodnota $k = (0,83 \pm 0,27) \cdot 10^{-12} \cdot \exp[-(247 \pm 98)/T]$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) a při teplotě 25 °C byla zjištěna hodnota $k = (0,35 \pm 0,04) (10^{-12} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$. Z kinetických dat byla dále zjištěna Henryho konstanta pro rozmezí teplot 6-92 °C, u DMC má hodnotu $H = 20-106 \text{ M} \cdot \text{atm}^{-1}$ [96].

Velký význam mají **rovnováhy pára-kapalina** binárních směsí DMC, a to především s vodou, methanolem a oxidem uhličitým. Rovnováha pára-kapalina binární směsi oxidu uhličitého s dimethyl a diethyl karbonátem byla měřena při teplotách od 37 do 67 °C, k tokuto měření byl použit, opakovaně, model s online plynovým chromatografem. Naměřená data dobře odpovídají Peng-Robinsonově rovnici odvozené ze stavového van der Waalsova zákona [97] Rovnováha pára-kapalina pro systém methanol-dimethyl karbonát při různých tlacích jsou využity ke stanovení nejlepších poměrů látek a tlaků při reakci. Kapalná fáze nemá ideální chování, chrakterizují ji aktivitní koeficienty, zatímco odchylku z chování ideálního plynu v plynné fázi chrakterizují fugacitní koeficienty. V kapalné fázi získáme aktivitní koeficienty podle metody skupiny UNIFAC a v plynné fázi fugacitní koeficienty získáme pomocí zkrácené základní stavové rovnice. Výsledky ukazují tyto hodnoty molový podíl methanolu v rozmezí 0,89 až 0,96 s rostoucím tlakem z 0,1 do 1,5 MPa a s maximální odchylkou explicitních dat rovnováhy kapalina-pára při atmosférickém tlaku je 9,4 % [98].

Další veličinou, významnou pro výrobu je **hustota** směsí, i ta je závislá na teplotě a tlaku, proto i zde lze použít rovnováhy plyn-kapalina. Hustotu spolu se změnou molární entalpie byla naměřena pro binárních směsí dimethylkarbonátu s alkany, a to od hexanu po dekan při několika teplotách, dále byly měřeny také isobarické data rovnováhy pára-kapalina pro nonan a dekan při tlaku 101,3 kPa. Korelace aktivitních koeficientů a změny Gibbsovy energie využitím Wilson, NRTL, UNIQUAC rovnic je dobré pro všechny binární směsi. ASOG a UNIFAC metody jsou použitelné pro odhady průběhu rovnováhy pára-kapalina binární směsi. Nejlepší odhady průběhů jsou přinášeny ASOG pro DMC s nonanem a UNIFAC pro DMC s dekanem [99]. Data hustot systému dimethylkarbonát + dekan jsou výsledkem měření při teplotách od 10 do 55 °C a tlaků od 0,1 do 40,0 MPa v celém rozsahu. Data jsou ovlivněna teplotní závislostí podle Taitovy rovnice, tato nám dovoluje odvodit isothermickou stlačitelnost a isobarickou tepelnou roztažnost [100].

Další veličiny, které nás mohou zajímat je viskozita, povrchové napětí a tepelná vodivost. Měření **viskozity** DMC probíhalo při teplotách od 283,273 do 383,104 °C, na měření byl použit Ubbelohdeho kapilární viskozimetr. Celková chyba měření je menší než 3% [101]. Viskozita byla také měřena u binárních směsí dimethylkarbonátu s alkoholy (methanol, ethanol, propanol, 2-propanol, butanol, 2-butanol, pentanol) při teplotách 20 °C; 25 °C; 30 °C; 40 °C a atmosférickém tlaku. Pro odchylku viskozity u binárních směsí je vhodná Redlich-Kisterovy rovnice. Z experimentálních dat a interakčních parametrů aplikací UNIFAC-VISCO metody byly určeny dynamické viskozity binární směsi [102].

Povrchové napětí nasyceného dimethylkarbonátu bylo určeno pomocí vzestupné diferenční kapilární metody (DCRM). Třicetjedna naměřených bodů, bylo získáno v rozsahu teplot od 9 do 98 °C. Nepřesnost teploty je méně než 0,01 °C a nepřesnost povrchového napětí je $\pm 0,2 \text{ mN.m}^{-1}$. Výsledky jsou zpracovány jako funkce teploty s absolutní chybou $0,027 \text{ mN.m}^{-1}$ [103].

Teplotní vodivost dimethylkarbonátu v kapalně fázi byla změřena v rozsahu teplot od 7 do 88 °C za atmosferického tlaku metodou přechodného horkého drátku, v tomto případě s holým platinovým drátkem. Nepřesnost výsledků byla v mezích 2,0 %, a reprodukovatelnost dat byla lepší než 0,5 %. Z dat byla získána polynomická závislost tepelné vodivosti na teplotě s absolutní odchylkou 0,11 % a maximální odchylkou 0,27 % [104].

DĚLENÍ A ČIŠTĚNÍ DIMETHYLKARBONÁTU

Destilace

Dělení dimethyl karbonátu a methanolu destilací je obtížné, protože spolu tvoří azeotropickou směs, metoda se změnou tlaku je neefektivní pro separaci tohoto azeotropu. Proto byly naměřeny data rovnováhy pára-kapalina v rozsahu teplot od 64 od 167 °C a tlaku 0,1 až 1,5 MPa. Výsledný termodynamický model separace tekuté vrstvy, včetně vysokotlaké a atmosferické destilační seriové kolony, byl nasimulován a zanalyzován. Data byly vyhodnoceny a navrženy optimální operační faktory vysokotlaké destilační kolony. Ty jsou následující: 40 pater, vstřikovací patro 29, reflux od 7 do 10 %, operační tlak 1,0 až 1,5 MPa [114]. Dělení DMC od methanolu na destilační věži můžeme zlepšit pomocí glykolů: z vrcholu věže jde směs DMC a MeOH, do středu je vstřikován DMC a ze spodku věže směs alkylenglykolů a vyšších karbonátů, jako katalyzátory [115]. Také lze izolovat DMC azeotropickou destilací s diethyloxalátem jako činidlem [116]. Jinou možností je zlepšení procesu čištění DMC z azeotropu DMC-MeOH za pomoci **Aspen plus simulátoru**, verze 10.2 pro čistotu DMC až 99,9 %. Testovány byly tři rozpouštědla, a to furfural, hexylacetát a o-xylen [117].

Membrány

Velmi zajímavým způsobem dělení DMC od vody a methanolu, by mohlo být dělení pomocí membrán, a to chitosanových a zeolitických membrán.

Studium dělení DMC, s využitím chitosanových membrán, je enviromentálně výhodné dělení, kdy v postupu nefigurují jiné chemické látky. Protože DMC tvoří azeotropické směsi s látkami, které se podílí na reakci, byly membrány testovány pomocí binárních směsí: DMC/voda, DMC/methanol, methanol/voda a směsí DMC/methanol/voda při teplotách od 25 do 55 °C. Výsledky ukázaly, že membrány dovedou efektivně oddělit DMC od methanolu a dovedou odstranit také vodu z DMC a to za atmosferického tlaku. To ukazuje na propojení účinnosti v multikomponentní směsi s interakcemi mezi pronikajícími látkami [118]. Výzkum dalších možností dělení azeotropické směsi DMC/methanol/voda pomocí chitosanových membrám ve výrobě, probíhal, kromě atmosferického, i za zvýšeného tlaku. Chitosanové membrány velmi dobře odstraní vodu ze směsi, ale pro methanol má nižší selektivitu. U směsi DMC/methanol/voda interakce mezi pronikajícími komponenty vykazaly

významné efekty na účinnost membrány [119]. Byly zkoumány sorpční charakteristiky tří binárních směsí (DMC/methanol, DMC/voda, methanol/voda) na chitosanové membráně. Zjišťovala se průchodnost membrány v procentech a množství látek, které zůstalo před membránou, v membráně a za membránou. Chování membrány není zcela ideální, ve směsích jsou silné interakce mezi pronikajícími moly látek. Přednostně se sorbují v pořadí voda > methanol > dimethylcarbonát. Přestože preference sorpce v principu nebyla nezbytnou podmínkou pro výhodnější pronikání, předpokládalo to chování chitosanové membrány pro studovaný systém, ve kterém byly zkoumány sorpční charakteristiky systému [120].

Faujasitové zeolitické membrány jsou připravovány hydrotermální syntézou na nosiči z pórovité válcovité nerezové oceli. Od začátku se vytváří tyto komponenty v poměru $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 45$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,88$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$. Vnější povrch po kyselé úpravě je kompletně pokrytý, s náhodnou orientací narostlých, zeolitickými krystaly. Tyto membrány jsou vysoce selektivní pro několik směsí jako jsou methanol/methyl-t-butylether, methanol/benzen, ethanol/ethyl-t-butylether, ethanol/benzen, ethanol/cyklohexan a především methanol/DMC. Je také vysoce selektivní k benzenu ve směsi benzen/cyklohexan (průtok je $0,23 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{hod}$ při 50°C). Také bylo zjištěno, že zeolitová membrána na povitém nerezovém ocelovém nosiči má stejné nebo lepší vlastnosti než na jiném pórovitém materiálu [121].

Membrány by mohli být velmi výhodné pro svoji ekologickou výhodnost, kdy nezatěžují okolí dalšími chemickými látkami a jejich opakovatelným využíváním. Navíc je zde možnost zkoumání membrán, jako nosičů heterogenních katalyzátorů a tím teoreticky i průtokové výroby dimethylkarbonátu.

Lapače vody

Velkým problémem na kterém značně závisí i výtěžek produktu je odstraňování reakční vody, což lze sice účinně provést v laboratoři (dicyklohexylkarbodiimid, trimethylfosfát), ale už obtížně v provozu (síran sodný nebo horečnatý, molekulové síto). Proto se ukazuje vhodným skloubit reakci přípravy DMC s nějakou reakcí při které by byla vzniklá voda reaktantem pro přípravu nějaké další látky. Zatím se nejvhodnějším ukazuje hydratace olefinů na alkoholy. Při přípravě DMC se potom v reakční směsi nacházející se ethylen hydratuje na ethanol, propylen na izopropanol a izobutyleen na terc-butanol. Nejvyšší teplotu zde vyžaduje ethylen, nižší propylen a nejnižší izobutyleen, který je sám poměrně dost reaktivní a tak zde poměrně dobře probíhá i adice methanolu na olefin. Proto se v reakční směsi nachází i dost methyltercbutyletheru, což by pro technické využití reakce celkem vyhovovalo [1, 12, 13].

POUŽITÍ

DMC je součástí **elektrolytů** lithiových baterií různých monočlánků [105-107]. Přísada DMC zlepšuje kapacitu a permitivitu, přičemž zabraňuje nebo snižuje korozi kovů (hlavně soustavy Al-Cu), slouží taky jako **mazadlo** a **rozpouštědlo** pro halogenfosfáty jako retardéry hoření [108-111]. Vhodný je také jako přísada do maziv pro kompresory chladících zařízení [106,112], kde je CO_2 základem chladiv, společně s R-12 a R-134a (propan a isobutan), pro chladničky [113]. Soustava DMC/voda je ekologicky velmi příznivé **rozpouštědlo**

pro oxidace katalyzované RuO_4 , ty jsou velmi pestré, zahrnují alkeny, alkiny, areny, alkoholy, ethery, aldehydy [129, 130].

DMC je v praxi důležitým **methylačním činidlem** nahrazujícím toxická methylační činidla jako jsou dimethylsulfát (DMS) a methylhalogenidy [122, 123, 124, 125]. Používá se i jako **náhrada fosgenu** při výrobě vyšších karbonátů a také důležitých plastů – polykarbonátů [126, 127, 128]. Ekologický význam DMC pro organické syntézy (methylace) v závislosti na chemických vlastnostech a reakčních podmínkách použití není zcela prozkoumán [131]. Elektrofilní charakter DMC také umožňuje nukleofilní substituce [132]. Jako jsou například homogení reakce kdy reaguje DMC s fenolem za atmosférického tlaku s K_2CO_3 a KNO_3 , kdy vzniká fenylmethylether a methanol a oxid uhlíčitý jako sekundární produkty, které můžeme znovu použít. Průmyslově důležité alkyl-aryl ethery (ArOR) získáváme selektivně v dobrém výtěžku použitím O-alkylace společně s fenolem, kdy reagují přírodě bezpečné reagenty s dimethylkarbonátem nebo diethylkarbonátem. Reakce byly za atmosférického tlaku v homogením prostředí bez rozpouštědla a za přítomnosti uhlíčanu draselného a dalších uhlíčanů s dusičnanem draselným jako katalyzátorem. Sekundárním produktem je pouze methanol, který recyklujeme s oxidem uhlíčitým na DMC [133]. DMC mimo jiné zlepšuje katalytické schopnosti NaY zeolitu v prostředí DMC při zásaditých metylacích a karboxymethylacích [134]. Velmi častými syntézami jsou syntézy arylmethyletheru methylací fenolu pomocí DMC na heterogenních i homogenních katalyzátorech, včetně popisů technologických procesů a charakteristik syntéz [135]. Reaktivita DMC jako ekologicky přijatelného reaktantu je využívána při methylacích N-heterocyklů (např.: imidazolu, pyrazolu, aj.) při teplotách 110-170 °C a atmosférickém tlaku [136].

V poslední době je DMC také využíván jako **přísada do motorových paliv** [137-139] pro zlepšení hoření a tím i lepší kvalitu spalin hlavně pro vznětové (naftové) motory [140, 141], ale také proti „klepání“ zážehových (benzinových) motorů [142, 143] včetně zlepšení jejich kvality zvýšením hodnoty oktanového čísla.

Použitím **DMC v dieslových palivech** se potlačuje cyklizace uhlovodíků vedoucí k tvorbě benzenu a PAU, také je s ním i lepší hoření směsi [144]. Ze zjišťování vlivu DMC jako okysličovacího aditiva na hoření a výkon dieslových motorů, jeho vliv na fyzikální a chemické vlastnosti paliva, vyplývá, že doba hoření při zapálení je delší, ale při hoření ve válci kratší, tím dojde k rovnoměrnějšímu a lepšímu spálení paliva. Obsah DMC v naftě byl 1-3 %obj, ale testováno bylo i 15 %obj DMC v naftě [145]. Měření spalovacích charakteristik a výdeje tepla v dieslovém motoru při spalování směsi nafty s DMC, umožňuje přesné určení množství použitého DMC v palivu. Spalováním DMC v naftě se snižují emise kouře a obsah CO a NO_x [146]. DMC má jako oxidační aditivum v palivu významný podíl kyslíku, které významně snižuje základní emise dieslového motoru. Výzkum se dělal ve válcovém dieslovém motoru s naftou s nízkým obsahem síry, smíšenou, v různých poměrech, s DMC. Zjištění nejvhodnějšího poměru v závislosti na vlastnostech směsi: na rovnoměrnosti a rychlosti prohoření paliva, optimálního tlaku v pístech, emisích, spotřebě paliva a výkonu motoru v závislosti na odvodu spalin [147]. Zjišťuje se i rozpustnost DME a DMC v binárních směsích s naftou, aby bylo zajištěna homogenita paliva. Měření proběhlo za těchto podmínek: dimethylether (DME) s naftou při teplotách -1 až -18 °C a poměru od 3,44 do 95,8 % DME a dimethylkarbonát (DMC) s naftou při teplotách 0 až 30 °C a poměru od 1,22 do 89,6 % DMC [148].

Vliv na **benzinová paliva** je obdobný jako u dieslových paliv. U motorů s elektronickým vstřikováním může směs DMC s BA-90 benzinem (natural) zvýšit oktanové číslo, 4,7 %

DMC zvýší oktanové číslo z 90 na 93,3 [149]. Při přidání 4,7 % DMC klesnou emise NO_x o 20 % (lepší než přísada AdBlue, tj. močovina) další pak sníží katalyzátor, který je vlivem DMC delší dobu funkční [150]. Přidáváním DMC do bezinu můžeme **nahradit benzen** jako antidetonační látku, při spalování také nevznikají formaldehyd, acetaldehyd a spaliny jsou menší než před přidáním [151]. Také u benzinových paliv jsou práce zabývající se vlastnostmi ve směsích s DMC. V jedné z této práci jsou informace o několika mimořádných termodynamických vlastnostech pro dimethylkarbonát a n-oktan systém ve snaze pochopit jejich chování v širokém rozsahu teplot a tlaků. Z předchozích explicitních rovnovážných pro tento systém, změny v převážně Gibsovy energie, v přebytku molární entropie, a v molární entalpie jako výsledek tlaku a teploty v postupném nárůstu až do hodnoty 25 MPa. Vzájemný vztah objemu jako funkce tlaku pro každou teplotu. Gibsova energie a entalpie se měřila při 25 °C a tlaku až do 25 MPa. Dále ještě isotermickou stlačitelnost, isobarickou roztažnost, a vnitřní tlak, ze kterého vyplývá ideální směsi DMC a oktanu [152].

ZÁVĚR

Problematika přípravy **DMC** se řeší obvykle v rámci výzkumu využití oxidu uhličitého (kterého je ve světě přebytek asi 15 miliard tun) pro přípravu organických produktů. Na problematice přípravy **DMC** se nyní hodně pracuje v Číně, Japonsku a Jižní Korei, práce kterých žel, ale neznáme přesně z originálů pouze jako referáty z Chemical Abstracts.

V případě realizace výroby **DMC** v **ČR** nebo **SR** by do úvahy připadala technologie na bázi oxidu uhelnatého s využitím úpravy katalyzátorů Cherox typu 40-30 nebo 43-00 s PdCl_2 který se používá pro typ 41-00. Také by zde byla i možnost využití systému CuO s přísadou oxidů lanthanidů. Výrobní zařízení by bylo ale dost nákladné pro odolnost proti HCl (nikl-molybdenové oceli typu „hastelloy“). Hlavní použití **DMC** u nás by bylo pro zušlechťování motorových paliv. **DMC** se v zemích „Višegrádské čtyřky“ zatím nevyrábí a potřeba menšího množství se zatím všude řeší dovozem.

LITERATURA

1. Kizlink J.: *CHEMagazín* 17 (3) 20-23 (2007).
2. Xiao B., Fang Y.: *Huagong Keji* 6 (4) 1-6 (1998), CA 131, 75 197 (1999).
3. Romano U., Tesei R., Mauri M.M., Rebora P.:
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 19, 396-403 (1980).
4. Rivetti F., Romano U. (Enichem): EP 534,545 (1993), CA 119, 138 752 (1993).
5. Carinato G., Toniolo L.: *J. Organometal. Chem.* 444, C65-C66 (1993).
6. Shikada T., Ogawa T., Ono M., Tomura K. (Nippon Kokau): JP (11) 80,095 (1999),
CA 130, 237 278 (1999).
7. Li N. (Guilin): *Guangxi Huagong* 28 (1) 52-53 (1999), CA 131, 146 004 (1999).
8. Wang G.Y., Wang Y., Huang T.: *Hecheng Huaxue* 7 (4) 364-368 (1999).
9. Wang Y., Jiang R., Zhao X., Wang S.: *J. Nat. Gas. Chem.* 9, 205-211 (2000),
CA 133, 363 962 (2000).
10. CornilsB., Herrmann W.A., Schloegl R., Wong Ch.H.: *Catalysis from A to Z*,
Wiley -Verlag Chemie, Weinheim 2003.
11. Yamazaki N., Nakahama S.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 18, 249-252 (1979).
12. Kizlink J.: *Coll. Czech. Chem. Commun.* 58, 1399-1402 (1993).
13. Kizlink J., Pastucha I.: *Coll. Czech. Chem. Commun.* 59, 2116-2118 (1994).
14. Schrodtt A., Neubrand A.: *Inorg. Chem.* 36, 4579-4584 (1997).
15. Suciú E.N., Kuhlmann B., Knudsen G.A., Michaelson R.C.:
J. Organometal. Chem. 556, 41-54 (1998).
16. Sakakura T., Saito Y., Okano M., Choi J.Ch. Sako T.:
J. Org. Chem. 63, 7095-7096 (1998).
17. Sakakura T., Saito Y., Okano M., Choi J.Ch., Sako T.:
J. Org. Chem. 64, 4506-4508 (1999).
18. Choi J.Ch., Sakakura T., Sako T.: *J. Amer. Chem. Soc.* 121, 3793-3794 (1999).
19. Isaacs N.S., O'Sullivan B.: *Tetrahedron* 55, 11949-11956 (1999).
20. Itakura T., Sako T.: JP (11) 35,521 (1999), CA 130, 168 016 (1999).
21. Itakura T., Sako T.: JP (11) 199,546 (1999), CA 131, 87 662 (1999).
22. Sakakura T., Choi J.Ch., Saito Y., Sako T.: *Polyhedron* 19, 573-576 (2000).
23. Kizlink J., Pastucha I.: Preparation of dimethyl carbonate from methanol and carbon
dioxide in the presence of Sn(IV) and Ti(IV) alkoxides and metal acetates
Collect. Czech. Chem. Commnun. 1995, 60 (4) 687-692 .
24. Fang D., Cao F., Liu D., Gui X.: *Ranlia Huaxue Xuebao* 26, 170-174 (1998),
CA 129, 83 248 (1998) .
25. Itakura T., Sako T.: JP (11) 35,526 (1999), CA 130, 139 080 (1999).
26. Qi J., Liu Q., Huang Z.: CN 1,131,660 (1996), CA 131, 186 538 (1999).
27. Qi J., Tao L., Feng L.: *Yingyong Huaxue* 16, 115-116 (1999), CA 132, 51 407 (2000).
28. Smith K.J., Sanford E.C.: *Progress in Catalysis*, Elsevier, Amsterodam 1992.
29. Wu Q., Zhu J.: *Jishou Daxue Xuebao* 20, 36-40 (1999), CA 133, 192 896 (2000).
30. He Y.G., Yuan Ch., Zhu J.H., Xu Q.H.: *Wuji Huaxue Xuebao* 16, 477-484 (2000),
CA 133, 121 959 (2000).
31. Bloodworth A.J., Davies A.G.: *J. Chem. Soc. C* 1967, 1309-1313.
32. Davies A.G., Harrison P.G.: *J. Chem. Soc. C* 1970, 2030-2034.
33. Smith P.J., Smith L.: *Inorg. Chim. Acta Review* 7, 11-13 (1973).

34. Holeček J., Nádvorník M., Handlíř K., Lyčka A.:
J. Organometal. Chem. 315, 299-308 (1986).
35. Miyake N., Nagahara H. (Asahi-Kasei Corp., JAP): Preparation of carbonate esters using carbon dioxide as carbonyl source. JP (15) 192,643 (2003), CA 139, 85 023 (2003).
36. Miyake N. (Asahi-Kasei Corp., JAP): Preparation of carbonate esters using carbon dioxide as carbonyl source, JP (15) 192,644 (2003). CA 139, 85 025 (2003).
37. Suciú E.N., Kuhlmann B., Knudsen G.A.: Investigation of dialkyltin compounds as catalysts for the synthesis of dialkyl carbonates from alkyl carbamates, *Journal Organometal. chem.* 556 (1-2), 41-54 (1998). CA 129, 135 888 (1998).
38. Itakura T., Sako T.: Preparation of carbonic acid esters, JP (11) 199,546 (1999), CA 131, 87 662 (1999).
39. Ballivet-Tkatchenko D., Burgat R., Chambrez S., Plasseraud L., Richard P.: Reactivity of di-tert-butylldimethoxystannane with carbon dioxide and methanol: X-ray structure of the resulting complex. *Journal of Organometallic Chemistry* 200, 691(8), 1498-1504, CA 144, 468 245 (2006).
40. Sakakura T., Choi L.C., Minamino Y. (Mitsubisshi Kakoki Kaisha, Ltd., JP): Method for manufacture of dimethyl carbonate without using phosgene and carbon monoxide. JP (15) 238,486 (2003), CA 139, 181 975 (2003).
41. Zhong S., Cheng Q., Li H.: Preparation of supported $\text{Sn}_2(\text{OMe})_4/\text{SiO}_2$ catalyst and its catalytic behavior for direct synthesis of dimethyl carbonate from CO_2 and CH_3OH . *Cuihua Xuebao* 2002, 23 (6), 543-548. CA 138, 239 661 (2003).
42. Zhong S., Cheng Q., Li H.: Preparation and characterization of supported catalyst $\text{Sn}_2(\text{OMe})_2\text{Cl}_2/\text{SiO}_2$ and its catalytic properties for synthesis of dimethyl carbonate. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao* 2003, 24 (1), 125-129. CA 139, 179 755 (2003).
43. Ballivet-Tkatchenko D., Jerphagnon T., Ligabue R., Plasseraud L., Poinot D.: The role of distannoxanes in the synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide. *Applied Catalysis, A: General* 2003, 255 (1), 93-99, CA 140,165 745 (2004).
44. Choi J.-C., He L.-N., Yasuda H., Sakakura T. (AIST Tsukuba): Selective and high yield synthesis of dimethyl carbonate directly from carbon dioxide and methanol. *Green Chemistry* 2002, 4 (3), 230-234; CA 138, 91 766 (2003).
45. Miyake N. (Asahi Kasei Corporation, Japan): Preparation of carbonate esters using carbon dioxide as carbonyl source. JP (15) 192,644(2003). CA 139, 85 024 (2003).
46. Chen X., Zhang D., Wei X.: Synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide. CN 1,349,973 (2002). CA 140, 59 329 (2004).
47. Zhong S., Kong L., Li H., Xiao X.: Preparation of $\text{Ti}_2(\text{OMe})_4/\text{SiO}_2$ catalyst and its reactivity for DMC synthesis from CO_2 and CH_3OH . *Ranliao Huaxue Xuebao* 2002, 30 (5), 454-458, CA 138, 139 129 (2003).
48. Zhong S., Wang A., Li H., Xiao X.: Preparation of $\text{Ni}_2(\text{OCH}_3)_2/\text{SiO}_2$ catalyst and its reactivity for DMC synthesis. *Fenzi Cuihua* 2002, 16 (5), 321-326. CA 138, 139 126 (2003).
49. Zhong S., Wang A., Li H., Xiao X.: Adsorption and reaction of CO_2 and CH_3OH on $\text{Ni}_2(\text{OCH}_3)_2/\text{SiO}_2$ catalyst. *Huaxue Wuli Xuebao* 2003, 16 (2), 156-160. CA 139, 149 298 (2003).

50. Hou Y., Han B., Liu Z., Yang G., He J., Zhang X.: Preparation of dimethyl carbonate from carbon dioxide and methanol. CN 1,1,368,495 (2002), CA 140, 27 615 (2004).
51. Fujita S., Bhanage B.M., Arai M., Ikushima Y.: Synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide and methanol in the presence of methyl iodide and base catalysts under mild conditions: Effect of reaction conditions and reaction mechanism. *Green. Chem.* 2001, 3 (2) 87-91, CA 136, 86 067 (2002).
52. Cao F.H., Liu D.H., Ke S.M., Fang D.Y.: Direct synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide and methanol under supercritical CO₂ condition. *Huadong Ligong Daxue Xuebao* 2000, 26 (3), 248-250, CA 133, 323 258 (2000).
53. Cao F., Fang D., Liu D., Ying W.: Catalytic esterification of carbon dioxide and methanol for the preparation of dimethyl carbonate. *ACS Symposium Series* 2003, 852 (Utilization of Greenhouse Gases), 159-167, CA 139, 247 146 (2003).
54. Cai Q., Zhang L., Shan Y., He M.: Promotion of ionic liquid to dimethyl carbonate synthesis from methanol and carbon dioxide. *Chinese Journal of Chemistry* 2004, 22 (5), 422-424. CA 141, 262 362 (2004).
55. Cai Q., Jin Ch., Lu B., Tangbo H., shan Y.: Synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide using Potassium methoxide as catalyst under mild conditions. *Catalysis Letters* 103 (3-4) 225-228 (2005), CA 143, 462 098 (2005).
56. Cai Q., Jin C., Lu B., Tangbo H., Shan Y.: Synthesis of Dimethyl Carbonate from Methanol and Carbon dioxide using Potassium Methoxide as Catalyst under Mild Conditions. *Catalysis Letters* 2005, 103 (3-4), 225-228, CA 143, 462 098 (2005).
57. Shan Y., Cai Q., Lu L., Jin C., Dai L.: A catalytic synthesis of dimethyl carbonate. CN 1,569,808 (2005), CA 144, 22 639 (2006).
58. Chang Y., Han B., Juany T., Liu Z., He J., Zhang X., Gao L., Zhang R., Zhang J., Zhao G., Yang G.: Catalysts for the production of dimethyl carbonate. CN 1,456,389 (20003). CA 142, 342 723 (2005).
59. Chang Y., Han B., Jiang T., Liu Z., He J., Zhang X., Gao L., Zhang R., Zhang J., Zhao G., Yang G.: Catalyst for the production of dimethyl carbonate. CN 1,456.389 (2003) CA 142, 342 723 (2005).
60. Yang J., Jiang Q.: A novel highly active catalyst for the direct synthesis of dimethyl carbonate. *Cuihua Xuebao* 2004, 25 (4), 253-254, CA 141, 245 197 (2004).
61. Zhong S., Kong L.L., Lei Z., Xiao X.: Study on effects of KF in supported metal catalyst for direct synthesis of DMC from carbon dioxide and methanol. *Fenzi Cuihua* 2002, 16(6), 401-407, CA 138, 403 296 (2003).
62. Li C.F., Zhong S.H.: Study on application of membrane reactor in direct synthesis of DMC from CO₂ and CH₃OH over Cu-KF/MgSiO catalyst, *Catalysis Today* 2003, 82 (1-4), 83-90, CA 140, 17 699 (2004).
63. Nie Q., Wu Y., Wu C.: Catalytic action of metal complexes with polymers in synthesis of dimethyl carbonate. *Huaxue Yu Nianhe* 2003, (4), 172-173, 181, CA 140, 375 526 (2004).
64. Hou z., Han B., Liu z., Jiang T. (The Chinese Academy of Sciences, Beijing): Syntesis of dimethyl carbonate using CO₂ and methanol: enhancing the conversion by controlling the phase behaviour. *Green Chemistry* 2002, 4 (5), 467-471. CA 138, 239 637 (2003).

65. Wang H., Lu B., Cai Q.H., Wu F., Shan Y.K.: Synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide catalyzed by potassium hydroxide under mild conditions. *Chinese Chemical Letters* 2005, 16 (9), 1267-1270. CA 144, 414 639 (2006)
66. Cui H., Wang T., Wang F., Gu Ch., Wang P., Dai Y.: Kinetic study on the one-pot synthesis of dimethyl carbonate in supercritical CO₂ conditions. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 43 (24), 7732-7739 (2004). CA 142, 40 390 (2005).
67. Cui H., Wang T., Wang F., Gu C., Wang P., Dai Y.: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2004, 43 (24), 7732-7739. CA 142, 40 390 (2005).
68. Cui H., Wang T., Wang F., Gu C., Wang P., Dai Y.: One-pot synthesis of dimethyl carbonate using ethylen oxide, methanol and carbon dioxide under supercritical conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2003, 42 (17), 3865-3870, CA 139, 232 166 (2003).
69. Tijan J.S., Wang J.Q., Chen J.Y., Fan J.G., Cai F., He L.N.: One-pot synthesis of dimethyl carbonate catalyzed by n-Bu₄NBr/n-Bu₃N from methanol, epoxides and supercritical CO₂. *Applied Catalysis, A: General* 2006, 301 (2), 215-221, CA 144, 371 946 (2006).
70. Tomisige 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. JP 305-8573; *Applied Catalysis, A: General* 2002, 273 (1-2), 103-109, CA 138, 40 970 (2003).
71. Watanabe M., Kosuge O., Inomata H.: Study of direct synthesis of dimethyl carbonate from supercritical carbon dioxide and methanol using metal oxide catalyst. *Chorinkai Saishin Gijutsu* 2003, 7, 60-65, CA 141, 53 944 (2004).
72. Han G.B., Park N.K., Jun J.H., Chang W.C., Lee B.G., Ahn B.S., Ryu S.O., Lee T.J.: Synthesis of dimethyl carbonate from CH₃OH and CO₂ with Ce_{1-x}Zr_xO₂ catalysis. *Studies in Surface Science and Catalysis* 2004, 153, 181-184, CA 144, 212306 (2006).
73. Lee Y.S., Koh J.C., Kim B.S., Kim K.J., Koo K.K.: Effect of deposited methanol on direct synthesis of dimethyl carbonate from CO₂ and methanol. *Kongop Hwahak* 2003, 14 (7), 885-890, CA 141, 162 819 (2004).
74. Jung K.T., 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. *Topics in Catalysis* 2002, 20 (1-4), 97-105, CA 138, 136 780 (2003).
75. Jiang Q., Wang S.: Direct synthesis of dimethyl carbonate over the two-component supported catalyst. *Xiandai Huagong* 2002, 27 (6), 6-8, 24, CA 139, 232 159 (2003).
76. Schlosberg R.H., Buchanan J.S., Santiesteban J.G., Jiang Z., Weber W.A.: Low-corrosive integrated process for preparing dialkyl carbonates and diols from epoxides, carbon dioxide and monohydric alkanols. U.S.Pat.Appl.Publ. US 2003 23,109, US Pat. Appl. 887,642 (2003), CA 138, 139 156 (2003).
77. Zhao x., Wang Y., Shen Q., Yang H., Zhang J.: Synthesis of dimethyl carbonate from urea and methanol over metal oxides catalysts. *Shiyou Yuebao, Shiyou Jiagong* 2002, 18 (5), 47-52, CA 138, 139 123 (2003).
78. Wang M., Zhao N., Yang J., Wei W., Sun Y.: Synthesis of dimethyl carbonate and propylene carbonate from urea. *Preprints of Symposia – American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry* 2003, 48 (1), 272, CA 138, 403 305 (2003).

79. Kong L., Zhong S., Liu Y.: Photocatalytic reaction for synthesis of dimethyl carbonate from CO₂ and CH₃OH over Cu/NiO-MoO₃/SiO₂ catalyst. *Cuihua Xuebao* 2005, 26(10), 917-922, CA 144, 321300 (2006).
80. Jiang C., Guo Y., Wang C., Hu C., Wu Y., Wang E.: Synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide in the presence of polyoxometalates under mild conditions. *Applied Catalysis, A: General* 2003, 256 (1-2), 203-212, CA 140, 165 746 (2004).
81. Jiang Ch., Guo Y., Wang Ch., Hu Ch.: Synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide in the presence of polyoxymetalates under mild conditions, *Applied Catal. A, general* 256 (1-2) 203-212 (2003), CA 140, 165 746 (2004).
82. Yukan S.: Preparation solid base catalyst for synthesizing DMC. CN 1,546.234 (2003), CA 143, 175 134 (2005).
83. Wu X.L., Xiao M., Meng Y.Z., Lu Y.X.: Direct synthesis of dimethyl carbonate on H₃PO₄ modified V₂O₅. *Journal of Molecular Catalyst A: Chemical* 2005, 238 (1-2), 158-162, CA 144, 256033 (2006).
84. Zhao T., Han Y., Sun Y.: Fuel Process. *Technol* 62, 187-194 (2000).
85. Seiki Y., Kobayashi K., Ozora H., Kashiwagi H. (Mitsubishi): Low cost production system of dimethyl carbonate. JP (18) 2006 22,067, CA 144, 173 250 (2006).
86. Funaioli T., Fachinetti G. (Enichem SpA): Preparation of dimethyl carbonate by dehydrogenerative carbonylation, BE 1,003.167 (1991), CA 116, 235 095 (1992).
87. Harada K., Suginoe Y., Kashiwagi K., Nishio K., Doi T. (Ube Ind.): Preparation of dialkyl carbonates, JP (10) 330,323 (1998), CA 130, 52 151 (1999).
88. Harada K., Suginoe Y., Kashiwagi K., Nishio K., Doi T. (Ube Ind.): Preparation of dialkyl carbonates, JP (10) 330,324 (1998), CA 130, 52 152 (1999).
89. Harada K., Suginoe Y., Kashiwagi K., Nishio K., Kurafuji T., Shimakawa T. (Ube Ind.): Preparation of dialkyl carbonates, JP (11) 140,028 (1999), CA 130, 352 029 (1999).
90. Sakakura T., Saito Y., Okano M., Choi J.Ch. Sako T.: J. Org. Chem, 63, 7095-7096 (1998).
91. Sakakura T., Saito Y., Okano M., Choi J.Ch., Sako T.: J. Org. Chem, 64, 4506-4508 (1999).
92. Buysch H.J., Krimm H. (Bayer): DE 2,737,265 (1979), CA 90, 168 056 (1979).
93. Himmele W., Fischer K., Kaibel G., Schneider K., Irnich R. (BASF): DE 2,706,648 (1978). CA 90, 5 903 (1979).
94. Fischer K., Kaibel G., Himmele W., Irnich R., Schneider K. (BASF): EU 1,780 (1979). CA 91, 192 848 (1979).
95. Nisoli A., Bouwens S.M., Doherty M.F. (Malone): WO 00 64,853, CA 133, 311 140 (2000).
96. Katrib Y., Deiber G., Mirabel P., Le Calve S., George C., Mellouki A., Le Brass G.: Atmospheric Loss Processes of Dimethyl and Diethyl Carbonate. *Journal of Atmospheric Chemistry* 2002, 43 (3), 151-174. CA 138, 126 025 (2003).
97. Im J., Kim M., Lee J., Kim H.: Vapor-Liquid Equilibria of Binary Carbon Dioxide + Alkyl Carbonate Mixture Systems. *Journal of Chemical and Engineering data* 2004, 49 (2), 243-245. CA 140, 170 062 (2004).

98. Zhang P., Wang K., Zhang Y., Hou D., Shi D., Xiao F.: Prediction of vapor-liquid equilibria by UNIFAC model for methanol-dimethyl carbonate system. *Huagong Keji* 2003, 11 (5), 32-35. CA 140, 259 790 (2004).
99. Tojo J., Canosa J., Rodriguez A., Ortega J., Dippa R.: Densities and Excess Molar Properties of Dimethyl Carbonate with Alkanes (C₆ to C₁₀) and VLE of Dimethyl Carbonate with Alkanes (C₉ to C₁₀) at 101,3 kPa. *Journal of Chemical and Engineering Data* 2004, 49 (1), 86-93. CA 140, 65 875 (2004).
100. Troncoso J., Bessieres D., Cerdeirina C.A., Carballo E., Romani L.: ppTx Data for the Dimethyl Carbonate – Decane System. *Journal of Chemical and Engineering Data* 2004, 49 (4), 923-927.
101. Bi S., Wu J., Liu Z., Meng X.: Experimental investigation of the viscosity of saturated liquid dimethyl carbonate. *Xi'an Jiaotong Daxue Xuebao* 2003, 37 (9), 903-905. CA 140, 219 889 (2004).
102. Rodriguez A., Canosa J., Dominguez A., Tojo J.: Viscosities of dimethyl carbonate with alcohols at several temperatures UNIFAC-VISCO interaction parameters (-OCOO-/alcohol). *Fluid Phase Equilibria* 2004, 216 (1), 167-174. CA 140, 310 323 (2004).
103. Wang F., Wu J., Liu Z.: Surface tension of dimethyl carbonate (C₃H₆O₃). *Fluid Phase Equilibria* 2004, 220 (1), 123-126. CA 141, 162 638 (2004).
104. Jin X., Wu J., Liu Z., Pan J.: The thermal conductivity of dimethyl carbonate. *Fluid Phase Equilibria* 2004, 220 (1), 37-40. CA 141, 162 954 (2004).
105. Gan H., Takeuchi E.S. (Wilson): EP 951,085 (1999), CA 131, 288 847 (1999).
106. Ota A., Ito Y., Kawashima K. (Hitachi): JP (11) 158,478 (1999), CA 131, 46 990 (1999).
107. Lee Ch.W. a kol.: Electrochem.Solid State Lett. 3, 63-65 (2000), CA 132, 296 097 (2000).
108. Ota A., Ito Y., Kawashima K., Arai H., Iizuka K. (Hitachi, JAP): Refrigerater oil composition and refrigerating apparatus using them, JP (11) 158,478 (1999). CA 131, 46 990 (1999).
109. Braithwaite J.W., Gonzales A., Lucero S.: Degradation in the materials of construction in Li-ion batteries. *Sandia Natl. Lab. Tech. Dep* (1997), 1-28. CA 131, 324 956 (1999).
110. Lee Ch.W., Venkatachalupathy R., Prakash J.: A novel flame-retardant additive for lithium batteries, *Electrochem. Solid-State Lett*, 3 (2), 63-65 (2000). CA 132, 296 097 (2000).
111. Gan H., Takeuchi E.S. (Wilson, USA): Dicarbonate additives for nonaqueous electrolyte in alkali metal electrochemical cells. Eur. Pat. Appl. EP 951,085 (1999). CA 131, 288 847 (1999).
112. Ota A., Ito Y., Kaweshima K., Arai H., Izuka K. (Hitachi): JP (11) 158,478 (1999). CA 131, 46 990 (1999).
113. Chen T.D.: Design of CO₂ based refrigerator/freezers. *Proc. Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf.* 2001, 36, 495-505. CA 135, 359 374 (2001).
114. Li Ch., Zhang X., Zhang S., Xu Q.: Vapor-liquid equilibria and process simulation for separation of dimethyl carbonate and methanol azeotropic system. *Guocheng Gongcheng Xuebao* 2003, 3 (5), 453-458. CA 139, 397 320 (2003).

115. Kanamaru T. (Mitsubishi, JAP): Method for separation of dimethyl carbonate. JP (14) 128,741 (2002). CA 136, 342 557 (2002).
116. Ryu J.Y., Gelbein A.P. (CDT, USA): Process and organotin complex catalyst for making dialkyl carbonates from primary alcohols and urea. US 6,392 078 (2002). CA 136, 387 724 (2002).
117. Luan F., Liu H., Liu M., Hu Z., Fan B.: Extractive distillation process simulation for DMC-MeOH azeotropic system. *Lanzhou Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, 39(5), 53-56 (2003). CA 142, 158 634 (2005).
118. Won W., Feng X., Lawless D.: Separation of dimethyl carbonate/methanol/water mixture by pervaporation using crosslinked chitosan membranes. *Separation and Purification technology* (2003), 31 (2), 129-140. CA 139, 86 917 (2003).
119. Won W., Feng X., Lawless D.: Pervaporation with chitosan membranes: separation of dimethyl carbonate/methanol/water mixtures. *Journal of Membrane Science* 2002, 209 (2), 493-508. CA 138, 108 554 (2003).
120. Won W., Feng X.: Preferential sorption of dimethyl carbonate/methanol/water in chitosan membranes pertinent to pervaporation separation. *Fluid / Particle Separation Journal* 2003, 15 (1), 23-30. CA 141, 208 954 (2004).
121. Kusumoto Y., Kita H., Tanaka K., Okamoto K.: Synthesis of faujasite zeolite membranes on stainless steel supports and their separation performance for organic/organic mixtures. *Transactions of the Materials Research Society of Japan* 2005, 30 (2), 405-408. CA 144, 338 846 (2006).
122. Lee Y., Shimizu I.: *Synlett.* (1998), 1063-1064. CA 130, 24 829 (1999).
123. Selva M., Tundo P.: *Green. Chem.* (1998), 87-100. CA 130, 51 979 (1999).
124. Tundo P., Selva M., Bomben A.: *Org. Synth.* 76, 169-177 (1999).
125. Tundo P., Perosa A.: Green organic syntheses: Organic carbonates as methylating agents. *Chemical Record* 2002, 2 (1), 13-23. CA 136, 401 274 (2002).
126. Jakuš V.: *Chem. Listy* 87, 645-656 (1993).
127. Shaikh A.G., Siravam S.: *Chem. Review* 96, 951-958 (1996).
128. Aresta M., Quaranta E.: *Chemtech* 27, 32-40 (1997).
129. Mizia F., Notari M., Rivetti F., Romano U. (ENI SpA, Milano, I): Alkylcarbonates – new generation solvents. *Chem. Ind.* 2001, 83 (3), 47-53. CA 135, 182 299 (2001).
130. Cornely J., Ham L.M.S., Meade D.E., Dragojlovic V.: Dimethyl carbonate-water: environmentally friendly solvent system for ruthenium tetroxide oxidations. *Green Chemistry* 2003, (8) 5, 34-37. CA 139, 276 449 (2003).
131. Tundo P.: Dimethyl carbonate as a green reagent. *Chimica Oggi* 2004, 22 (6), 31-34. CA 142, 413 205 (2005).
132. Tundo P., Rossi L., Loris A.: Dimethyl Carbonate as an Ambident Electrophile. *Journal of Organic Chemistry* 2005, 70 (6), 2219-2224. CA 142, 335 922 (2005).
133. Ouk S., Thiebaud S., Borredon E., Le Gars P. (Laboratoire de Chimie Agro-industrielle, Toulouse, Fr.): Dimethyl carbonate and phenols to alkyl aryl ethers via clean synthesis. *Green Chemistry* 2002, 4 (5), 431-435. CA 138, 239 638 (2003).
134. Bonino F., Damin A., Bordiga S., Selva M., Tundo P., Zechina A.: Dimethyl carbonate in the supercages of NaY zeolite: The role of local fields in promoting methylation and carboxymethylation activity. *Angewandte Chemie, International Edition* 2005, 44 (30), 4774-4777. CA 143, 325 850 (2005).
135. Mei F., Pei Z., LI G.: Green process for synthesis of aryl methyl ethers by dimethyl carbonate. *Xiandai Huagong* 2004, 24(1), 20-23. CA 144, 90242 (2006).

136. Ouk S., Thiebaud S., Borredon E., Chabaud B. (Laboratoire de Chimie Agro-industrielle, Toulouse, Fr.): N-methylation of nitrogen-containing heterocycles with dimethyl carbonate. *Synthetic Communications* 2005, 35(23), 3021-3026. CA 144, 108 286 (2006).
137. Pacheco M.A., Marshall C.L.: *Energy Fuels* 11, 2-8 (1997).
138. Akagawa H., Miyamoto T., Harada A.: *Soc. Automot. Eng.* SP 1999, 1444. CA 130, 300 806 (1999).
139. Ogawa H., Nabi M.N., Minami M., Miyamoto N.: *Soc. Automot. Eng.* SP 2000, 1549. CA 133, 124 394 (2000).
140. Miyamoto N., Ogawa H., Obata K., Cao G.H.: *JSAE Review* 19, 154-156 (1998). CA 130, 97 50 (1999).
141. Yoshimura M., Yoshii T., Shimizu K. (Nisseki Mitsubishi): JP (12) 336,379 (2000). CA 134, 19226 (2001).
142. Fang Y., Xiao W., Lu W.: *Xiandai Huagong* 18, 20-22 (1998). CA 129, 318 417 (1998).
143. Komiya K. (Asahi): JP (13) 19,979 (2001). CA 134, 118 215 (2001).
144. Kitagawa H., Murayama T., Tosaka S.: The effect of oxygenated fuel additive on the reaction of diesel exhaust particulates. *Soc. Automot. Eng.* SP 2001, SP 1632. CA 135, 168 618 (2001).
145. Zhang G., Huang Z., Zhang W., Qiao X., Zhou X.: Effect of the oxygenated additive DMC on the combustion and emission performances of diesel engines. *Ranshao Kexue Yu Jishu* 2002, 8 (5), 385-389. CA 138, 371 362 (2003).
146. Huang Z., Jiang D., Zeng Ke., Liu B., Yang Z.: Combustion Characteristic and heat release analysis of a DI compression ignition engine fueled with diesel-dimethyl carbonate blends. *Ranshao Kexue Yu Jishu* 2003, 9 (5), 453-462. CA 141, 91 515 (2004).
147. Cheung C.S., Liu M., Lee S.C., Pan K.: Performance of diesel engine using diesel fuel blended with dimethyl carbonate. *Combustion Science and Technology in Asia-Pacific Area: Today and Tomorrow, Proceedings of the Asia-Pacific Conference on Combustion*, 4th, Nanjing, China, Nov. 23-26 2003, 289-292. Southeast university press, Nanjing, ISBN: 7-81089-376-9. CA 142, 300 536 (2005).
148. Zhao X., Ren M., Liu Z.: Critical solubility of dimethyl ether (DME) + diesel fuel and dimethyl carbonate (DMC) + diesel fuel. *Fuel* 2005, 84 (18), 2380-2383. CA 144, 194 869 (2006).
149. Song C., Guo Z., Gao X., Cheng C., Dong S.: Effect of dimethyl carbonate on physical and chemical properties of gasoline and on the performance of an EFI gasoline engine. *Ranshao Kexue Yu Jishu* 2004, 10 (4), 295-298. CA 142, 282 479 (2005).
150. Dong S., Song C., Zhang Y., Zhao C., Guo Z., Xu G., Liu W.: Effect of the oxygenates DMC on the regulated exhaust emission from an EFI gasoline engine. *Ranshao Kexue Yu Jishu* 2005, 11 (4), 350-354. CA 144, 375 269 (2005).
151. Song C., Dong S., Zhao C., Zhang Y., Guo Z., Xu G.: Unconventional emission from an EFI engine using dimethyl carbonate blended gasoline as fuels. *Ranshao Kexue Yu Jishu* 2005, 11 (4), 303-307. CA 144, 375 267 (2006).
152. Lugo L., Comunas M.J.P., Lopez E.R., Garcia J., Fernandez J.: Pressure and temperature dependence of the excess thermodynamic properties of binary dimethyl carbonaten + n-octane mixtures. *Canadien Journal of chemistry* 2003, 81 (7), 840-849. CA 139, 149 295 (2003).

OSTATNÍ KNIŽNÍ LITERATURA

Cornils B., Herrmann W.A.: Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, Wiley – VCh, Weinheim 2002

Cornils B., Herrmann W.A.: Aqueous-Phase Organometallic Catalysis, Wiley – VCh, Weinheim 2004

Cornils B., Herrmann W.A., Schloegl R., Wong C.H.: Catalysis from A to Z, Wiley – VCh, Weinheim 2003, ISBN 3-527-30373-1

Beller M., Bolm C.: Transition Metals for Organic Synthesis I. and II. Wiley – VCh, Weinheim 2004, ISBN 3-527-29501-1

JINÉ REŠERŠE A RECENZE O DIMETHYLKARBONÁTU

Liu S., Cui B., Jing G. (Daqing Petroleum Institute): Research progress of catalysts for dimethyl carbonate synthesis with non-phosgene process. *Huagong Jinzhan* 2002, 21 (4), 250-253. CA 138, 124 183 (2003).

Rešerše přípravy dimethylkarbonátu bez přítomnosti fosgenu z oxidů uhelnatého a uhličitého.

Li H., Zhong S.: Dimethyl carbonate synthesis from carbon dioxide and methanol. *Huaxue Jinzhan* 2002, 14 (5), 368-373. CA 138, 189 712 (2003) .

Recenze o pokroku v syntézách dimethylkarbonátu z oxidu uhličitého a methanolu.

Zhou L., Li Z., Xie K.: Advances in synthesis of dimethyl carbonate directly and indirectly from carbon dioxide. *Gongye Cuihua* 2003, 11 (4), 44-48. CA 139, 352 318 (2003).

Recenze syntéz DMC z CO₂ jako atraktivní cesty průmyslu a enviromentální ochrany.

Wu S., Xiao Y., Sun P., Ben M.: Study on green chemistry of dimethyl carbonate. *Huagong Shikan* 2003, 17 (6), 11-15. CA 141, 297 590 (2004).

Recenze s referenční studií o ekologické chemii dimethylkarbonátu s podnadpisy: 1) vlastnosti, 2) metody pro výrobu dimethyl karbonátu, 3) aplikace používané v současnosti.

SUPERKRITICKÝ TLAK OXIDU UHLIČITÉHO

Všeobecně lze tvrdit, že zvyšujícím tlakem oxidu uhličitého klesá tvorba etherů, tj. dimethyletheru (DME), zde je několik prací na toto téma:

Isaacs N.S., O'-Sullivan B.: *Tetrahedron* 55, 11949-11956 (1999)

Camy S., Condoret J.S.: *Chem. Eng. Process.* 40, 499-509 (2001)

Camy S., Pic J.S., Badens E.: *J. Supercrit. Fluid* 25, 19-32 (2003)

Ballivet-Tkatchenko D., Chambrey S., Keiski R., Ligabue R.: *Catal. Today* 115, 80-87 (2006)

Cui H., Wang T., Wang F., Gu Ch., Wang P., Dai Y.: *Industrial and Engineering Chemistry Research* 43 (24) 7732-7739 (2004)

ZKRATKY:

DMC	dimethylkarbonát
DME	dimethylether
DEC	diethylkarbonát
DBTO	dibutylcínoxid
HxOH	hexanol
MeOH	methanol
DMS	dimethylsulfát
DHC	dihexylkarbonát
EO	ethylenoxid
EC	ethylenkarbonát
Me-	methyl
SO	styrenoxid
KX	draselný halogenid (X = I, Br, Cl, F)
PC	propylenkarbonát
MeI	methyljodid
EFI	elektronické vstřikování paliva
MTBE	methyl-terc-butylether
VLE	(vapor-liquid equilibria) rovnováha pára-kapalina