

# 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

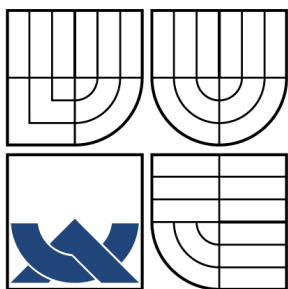
MOŽNOST VYUŽITÍ OXIDU UHLIČITÉHO PŘI PŘÍPRAVĚ  
DIMETHYLKARBONÁTU Z METHANOLU

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE  
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

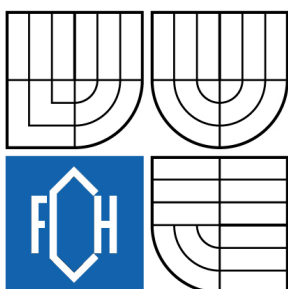
JAROSLAV KŘENEK

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

**ABSTRAKT**

Rešerše p ípravy a výroby dimethylkarbonátu z methanolu a oxidu uhli ítého, s využitím oxidu uhli ítého jako významného odpadu z chemického pr myslu.

**ABSTRACT**

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

**KLÍ OVÁ SLOVA**

Dimethylkarbonát, oxid uhli ítý, methanol, kyselina uhli ítá.

**KEYWORDS**

Dimethyl carbonate, carbon dioxide, methanol, carbonic acid.

K ENEK, 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 nemá být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....  
podpis studenta

## OBSAH

<b>OXID UHLÍKOVÝ A JEHO PŘÍJEMNOST V ATMOSFÉRE</b>	<b>6</b>
<b>PŘÍPRAVA DMC Z OXIDU UHLÍKOVÉHO A METHANOLU</b>	<b>8</b>
<b>PŘÍPRAVY A KATALYZÁTORY</b>	<b>8</b>
<b>VLASTNOSTI DMC</b>	<b>14</b>
<b>POUŽITÍ</b>	<b>16</b>
<b>ODLEŽENÍ A ČIŠTĚNÍ DIMETHYLKARBONÁTU</b>	<b>17</b>
<b>ZÁVĚR</b>	<b>19</b>
<b>ODKAZY</b>	<b>20</b>
<b>JINÉ REŠERŠE A RECENZE O DMC</b>	<b>28</b>
<b>SUPERKRITICKÝ TLAK OXIDU UHLÍKOVÉHO</b>	<b>28</b>
<b>OSTATNÍ LITERATURA</b>	<b>29</b>
<b>ZKRATKY</b>	<b>30</b>

## OXID UHLÍKOVÝ A JEHO PŘÍJEMNOST V ATMOSFÉRE

Oxid uhličitý patří mezi "vysokotónážní", 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 soustavně 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 škrobu, cukru (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 škrobu a cukru a uvolní se asi 44 miliard tun kyslíku. Kromě asimilovaného oxidu uhličitého se přemyslovou činností uvolní 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 společenstvem 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. Každý automobil na kilometr jízdy vyprodukuje, podle obsahu válce, 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 pětileté 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 zpracováváno. Oxid uhličitý a oxid siřičitý se oddělují a zpracovávají na **energosaďovec**. Jako zařízení se zde používají plynové turbíny a celý proces se vede v paroplynovém cyklu. Rozšířeně používané systémy **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, čímž lze snížit množství emisí až o 50 %.

V současnosti se vyvíjejí technologie na **separování oxidu uhličitého z přemyslových 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

pr myslových odv tvích. Tento energetický projekt je i v plánu koncernu **EZ a.s.** a budou jím vybaveny všechny nové uhelné elektrárny v české republice.

V pr myslu se nyní oxid uhlí itý využívá jako **hasivo** pro všechny druhy ohn (sn hové p ístroje typu Polar) v r zn automatizovaných systémech. V menší mí e se používá i jako **chladio** v klimatiza ních jednotkách, kde nahrazuje **CFC chladio** (feony, frigeny, ledony aj.). Progresivní trend má i ve funkci **nadouvadla** pro n které zp novatelné plasty (PS, PUR) a n kde také i jako **vehikula**. Velká spot eba je ho nyní jako **istidla** na íšt ní povrch od organických látek, kde jako nepolární rozpoušt dlo plní více funkcí p i odstra ování ne istot a zbytk past, lak , nát r , živic aj. (zmrazuje, rozpouští, odstra uje), což se využívá jak v metalurgickém, tak i v elektrotechnickém i elektronickém pr myslu. V sou asnosti se hodn pracuje na problematice **membránové separace oxidu uhli ítého** a následn jeho využití jako inertního plynu p i t žb ropy (natlakování), když se v ložisku nachází už jen poslední podíly ropy (tyto by bylo nutno mechanicky erpat na povrch), ímž se zvýší jejich výnos.

Po chemické stránce je oxid uhlí itý **plyn s velmi nízkou reaktivitou**. Jako surovina slouží pouze pro n kolik chemických výrob. Krom n kolika „okyselovacích“ postup , jako jsou **výroba cukru** (saturace), **fenolu a krezol** p i fenolátovém procesu zpracování karbolové frakce uhelného dehtu, p ípadn jako nadouvadlo n kterých **p nových plast** jsou to nyní jen asi t i velko-tonážní výroby, p i kterých se oxid uhlí itý zpracovává ve velkém množství.

Hlavní je známá **velkovýroba mo oviny** p es karbamidan amonný  $H_2N-CO-ONH_4$  (EXO) a jeho tepelným rozkladem na mo ovinu a vodu (ENDO), což probíhá obvykle p i teplot asi  $180\text{ }^\circ\text{C}$  a tlaku min. 20 MPa. Na druhém míst je nyní stále více používána **konverze methanu oxidem uhli ítým** na oxid uhelnatý a vodík p i teplot asi  $600\text{ }^\circ\text{C}$  (ENDO) na niklovém katalyzátoru (aktivita kov pro katalyzátor zde klesá od niklu p es cobalt rychle k železu). Získanou sm s plyn lze potom upravit na syntetický plyn ( $CO + 2H_2$ ) pro výrobu Fischer-Tropschovu syntézu nebo ( $CO + H_2$ ) pro výrobu methanolu. Kombinací s parním reformingem lze získat dobré výsledky. Získané syntetické uhlovodíky a methanol lze využít také p i p íprav „alkoholizovaných“ paliv.

Na t etím míst je amoniakální **karbonatace solanky** pro výrobu sody procesem Solvay. V menším rozsahu je to ješt proces výroby **kyseliny 2-hydroxybenzoové** (salicylové) Kolbe-Schmittovou syntézou z fenolátu sodného a oxidu uhli ítého p i teplot asi  $150\text{ }^\circ\text{C}$  a tlaku asi 0,6 MPa (ENDO). P i použití fenolátu draselného je produktem reakce **kyselina 4-hydroxy-benzoová** (nipakyselina). Ob kyseliny mají použití ve farmaceutickém, kosmetickém a gumárenském pr myslu. V menším rozsahu se používají jako sou ást fungicid pro ochranu d eva.

Zajímavým procesem je také p íprava **dialkylkarbonát** z p íslušného alkoholu a oxidu uhli ítého v tlakovém za ízení (ENDO). Nejv tší zájem je zde hlavn o **dimethylkarbonát** /616-38-6/ jako p ísady do motorové nafty a benzínu, lithiových baterií a náhrada vysokotoxického plynu **fosgenu** p i syntéze dalších karbonát , p ípadn i toxického **dimethylsulfátu** p i methyla ních reakcích. Zna ný zájem je také o látku **diethylkarbonát** /105-38-6/ pro výrobu polykarbonát bez použití fosgenu. Dosud se ve velkém tyto látky p ípravují oxida ní karbonylací p íslušných alkohol tj. s použitím výbušného a toxického oxidu uhelnatého. P íprava z oxidu uhli ítého má i p i použití pom rn drahých katalyzátor hlavní **nevýhodu ve form tvo ící se vody**, která celý proces **zastaví** a mnohé katalyzátory

i **znehodnotí**. Výtžky produkt jsou proto obvykle pouze asi 17 %. Proto by zde byla vhodná **kombinace dvou reakcí**, při němž 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 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 alkylykarbonáty, se poměrně snadno rozdělí destilací. Problém je zde najít společný a účinný katalyzátor, nejlépe v heterogenní formě. Zatím se ukazuje výhodné uskupení  $\text{HPO}_3\text{-H}_3\text{PO}_4/\text{CeO}_2\text{-GeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$  v etn zeolit v  $\text{H}^+$ -formě [1].

## PŘÍPRAVA DMC Z OXIDU UHLIČITÉHO A METHANOLU

Zatím se v praxi se **dimethylkarbonát (DMC)** obvykle vyrábí z fosgenu, ale ve větším množství hlavně oxidací karboxylací 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  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuCl}_2$  a  $\text{PdCl}_2$ , za přítomnosti  $\text{HCl}$ , ve výtocích 5 až 15 % na jeden průchod. Všeobecně se zde jedná o dost nebezpečnou technologii, 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 rychlosti. 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 **odstranění 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 dialkylcinnitých alkoxidů

Ekologickou a zajímavou přípravou **DMC** jsou technologie založené na reakci oxidu uhličitého s methanolem za použití organocinnitých sloučenin (OTC) jako katalyzátor [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 dicyklopentadienylcindimetoxid [12,13]. Vhodné jsou i alkoxydy 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 podobných reakčních podmínek lze získat DMC v dobrém výtěžku a přitom zde vzniká jako vedlejší produkt také značné množství acetonu a i 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. „vklívání“ molekuly oxidu uhličitého do molekuly katalyzátoru [11,31,32] byl později zčásti potvrzen i NMR studii [33,34]. Poslední práce ukazují i na vznik složitějšího komplexu jako meziprojektu reakce [15,16,17,22]. Důležitým faktorem hlavně na selektivitu reakce je čistota a hlavně tlak oxidu uhličitého. Vznikající 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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> + 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 Bu<sub>2</sub>Sn(OMe)<sub>2</sub> za vzniku DMC a vody [40]. Při další možné přípravě DMC z oxidu uhličitého a methanolu je katalyzátorem zase Sn<sub>2</sub>(OMe)<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>, utváří se mřížková struktura, mezi kyslíkem a cínem. Oxid uhličitý se naváže na Sn<sup>4+</sup> 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 Sn<sub>2</sub>(OMe)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> jako katalyzátoru, reakce probíhá za teploty 140 °C, katalyzátor je 100% selektivní k DMC. K reakci podporuje mřížkový komplex Sn<sub>2</sub>(OMe)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, struktura jeho povrchu má vliv na adsorpci vlastnosti a reaktivitu, protože reakce na povrchu katalyzátoru probíhá, chemisorpcí se přichytí oxid s methanolem a vznikne Sn<sub>2</sub>(OMe)<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>, s ním pak reaguje CO<sub>2</sub> a přes methylkarbonát vznikne DMC [42]. Dalším katalyzátorem je 1-methoxy-3-methylcarbonato-tetrabutylstannoxid, poměr CO<sub>2</sub> : CH<sub>3</sub>OH 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 (R<sup>1</sup>)<sub>g</sub>(R<sup>2</sup>)<sub>h</sub>M<sup>1</sup>(O)<sub>i</sub> [M<sup>1</sup> = kovy skupin 4A a 4B; R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = (cyclo)alkyl, aralkyl, aryl; g, h = 0-2; g + h = 0, 2; i = 1, 2; g + h + 2i = 4] s R<sup>3</sup>OH

[R<sup>3</sup> = cyclo)alkyl, aralkyl, aryl] a odstraněn vody. Katalyzátor například připravíme z Bu<sub>2</sub>SnO s n-hexanolem v PhMe a pod refluxem za 12 hodin poskytneme cíniité alkoxydy, které katalyzují reakci CO<sub>2</sub> s CH<sub>3</sub>OH při 149 °C a po 14 hodinách dají 44 % DMC [45].

Příprava DMC s katalyzátory na bázi dialkylciniitých 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 lapavody, proto by výroba byla příliš nákladná. Zatím nejlepšími a nejužitečnějšími katalyzátory jsou **dialkylciniité alkoxydy** hlavně dibutylciniité alkoxydy (methoxydy, ethoxydy aj.), které jsou i komerčními produkty. V tomto směru se hodí práce udělaná 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 CO<sub>2</sub> a MeOH při teplotě 160 až 190 °C po dobu asi 5 až 6 hodin [46]. SiO<sub>2</sub> je nosičem dvouatomového titanu v methoxydovém komplexu, Ti<sub>2</sub>(OMe)<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>, reakce probíhají výměnou iontů na povrchu katalyzátoru a chemisorpcí na místech (Ti-O-Me) a vzájemnou reakcí CO<sub>2</sub> a CH<sub>3</sub>OH, získáme DMC a vodu [47]. Dalším prvkem v katalyzátorech je nikl, jako Ni<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. Mechanismus přípravy DMC je obdobný jako u titanu. Teplota reakce je 100-200 °C [48,49].

### **Katalyzátory na bázi alkyljodidů (CH<sub>3</sub>I), 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 reakčního mechanismu.

#### **Katalyzátory na bázi CH<sub>3</sub>I + K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>**

Tyto přípravy jsou velmi podobné a liší se v též jen teplotou, tlakem a vzájemnými molárními poměry reaktantů: DMC může být syntetizováno z CO<sub>2</sub> a methanolu na krystalickém K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (hlavní katalyzátor), CH<sub>3</sub>I a molárním sítem 4A (dehydratantem). Při teplotě 72 až 92 °C po dobu 6 až 12 hodin. Molární poměr CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>I, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a molekulového síta k CH<sub>3</sub>OH jsou 3-8:1, 1:5-10, 1:30-100 a 1:10-30 [50]. Nebo můžeme připravit reakcí CO<sub>2</sub> a MeOH + MeI + K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> při 4,5-8,0 MPa, s tlakem CO<sub>2</sub> klesá podíl DME [51]. Následující příprava je víceméně totožná DMC z CO<sub>2</sub> a MeOH při katalýze MeI a potašemi při kritickém bodu oxidu uhličitého [52]. Další přípravou DMC je reakce methanu a CO<sub>2</sub> s methyljodidem jako katalyzátorem a uhlíkatým draselným jako promotorem. Reakce se provádí v nerezovém autoklávu o objemu 500 ml s magnetickým míchadlem a elektrickým vyhříváním. Při kritickém tlaku CO<sub>2</sub> je výtěžnost optimální. Je nutné vyčistit ododěnění vody od produktu. [53]. Poslední příprava se od předchozích liší použitím 1-ethyl-3-methylimidazol bromidu. Iontových roztoků 1-ethyl-3-methylimidazol bromidu podporuje syntézu DMC z CO<sub>2</sub> a CH<sub>3</sub>OH v prostředí K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a CH<sub>3</sub>I. [54].

### Katalyzátory na bázi CH<sub>3</sub>OK a CH<sub>3</sub>I

Také při úpravě z MeOK a MeI se liší pouze v reakčních podmínkách. Při syntéze dimethyl karbonátu z methanolu a oxidu uhličitého s využitím CH<sub>3</sub>OK jako katalyzátorem v přítomnosti MeI. Výsledky ukazují CH<sub>3</sub>OK jako efektivní katalyzátor, výtěžnost 16,2 % a 100% selektivita na DMC [55]. Další úprava potvrzuje údaje předchozího. Katalyzátor MeOK s přísadou MeI zvyšuje výtěžnost reakce na 16,2 % až na totální selektivitu za mírných podmínek. Vliv katalyzátoru je zde diskutován [56]. Také další úprava dospěla k obdobným výsledkům jako předchozí. V další úpravě DMC figuruje CH<sub>3</sub>OK jako katalyzátor a CH<sub>3</sub>I 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 oxid kov

Katalyzátor je složen z 10-60 % z draselného halogenidu (KI, KCl, KBr) a z oxidu kovu nebo zeolitovém molárním sítu na SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> s molárním % (2-50):1 a 40-90 %. Oxidy kov mohou být Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, ZrO<sub>2</sub> nebo SiO<sub>2</sub>. Zeolitové síto je typu A, X, L nebo ZSM-5. Proces úpravy 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 úprava, kdy je katalyzátor složen ze 40-90 % z KX a to jako KI, KBr anebo KCl na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, ZrO<sub>2</sub> anebo SiO<sub>2</sub> a molekulovém sítu typu A, X, L anebo ZSM-5. Úprava katalyzátoru probíhá v několika krocích. Za první kalcinaci za teploty 200-400 °C po dobu 1-4 h, ponoření do 5-30% roztoku KX, vaření 8-24 hodin, sušení 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:K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:MgO) při výrobě DMC, vznikne směs s DMC, propylenkarbonátu, propylen glykolu a malého množství 1-methoxy-2-propanolu, výchozí suroviny jsou CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH a propylen oxid [60]. Jako nosič katalyzátoru lze využít také SiO<sub>2</sub>. Povrch systému MgSiO-KF váže CO<sub>2</sub>, pomocí kyslíkových mostků (Mg-O-Si) na něj se poté naváže methanol. KF nepodporuje přímo syntézu, ale pomáhá svojí polaritou vázat oxid uhličitý na mostky 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 použil epichlorhydrin. Syntéza DMC z CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH a epichlorhydrinu při teplotě 130 °C a molárním poměru methanol: epichlorhydrin 4:1. Syntéza je katalyzovaná s polymerem (akrylamidový-akrylonitrilový-divinylbenzenový komplex) s kationtovým komplexem zinku [63].

### Katalyzátory na bázi CH<sub>3</sub>I

Parametry systému CO<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>OH-CH<sub>3</sub>I-H<sub>2</sub>O-DMC a simulace reakčních systémů pro kontinuální reaktor, při kritické teplotě a tlaku oxidu uhličitého je předmětem zkoumání další reakce. Poměr CO<sub>2</sub> : CH<sub>3</sub>OH je 8:2 nebo 7:3, při teplotě 80 °C nebo 120 °C [64]. Úprava 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-

methyylimidazolbromid katalyzuje konverzi methanolu na produkt rychleji a také i s vyšším výtlakem [65].

### Katalyzátory na bázi organických oxidů

Příprava DMC lze i z ethylenoxidu, MeOH a CO<sub>2</sub> na katalyzátoru KI na K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> za superkritických podmínek. Ethylenoxid a CO<sub>2</sub> nejprve dají DEC a tento s MeOH dává 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 využít [66]. Další reakce je vsázková syntéza DMC s využitím ethylenoxidu, methanolu a oxidu uhličitého a jodidu draselného s uhlíkatým draselným jako katalyzátory se superkritickým tlakem CO<sub>2</sub>. První reaguje EO s CO<sub>2</sub>, 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 CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH a ethylenoxidu v jednom kotli. EO reaguje s CO<sub>2</sub> a zároveň vznikající ethylkarbonát reaguje s CH<sub>3</sub>OH. CO<sub>2</sub> je v superkritickém stavu. Teplota se pohybuje od 80 do 140 °C a tlak od 5 do 15 MPa. Reakce je katalyzována KI s K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, při pokusech se poměr KI : K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mohl od 1:3 do 5:3 [68]. Homogenní binární katalyzátor n-Bu<sub>4</sub>NBr/n-Bu<sub>3</sub>N 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 v těsných složeninách obsahujících halogenidy.

### Příprava DMC katalyzované oxidy kovů

Použití oxidů kovů je zatím málo prozkoumanou skupinou složenin vhodných jako katalyzátory pro syntézu DMC z CO<sub>2</sub> a methanolu. U syntézy z CO jsou oxidy kovů dobře prozkoumány a široce používány, a to především oxidy paladia a manganu nebo jejich směsi.

Velmi dobré výsledky při přípravě DMC z oxidu uhličitého a methanolu poskytují oxidy zirkonu a ceru, v těsnině jde o jejich vzájemné kombinace. Přípravit lze dimethylkarbonát s pevným katalyzátorem CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, ale i zde má voda špatný vliv na rovnováhu reakce a na její výťažnost. U této přípravy je H<sub>2</sub>O odstraňována 2,2-dimethoxypropanem [70]. Při jiné syntéze DMC z methanolu a oxidu uhličitého byl nejlepším katalyzátorem ZrO<sub>2</sub>, z těchto zkoušených oxidů: Ag<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HfO, In<sub>2</sub>O, MgO, mastek [Mg<sub>3</sub>-Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>], tuhé soli ZrO<sub>2</sub> spolu s Ce, Pr nebo Y (které pracují jako amfoterické kyselé a zásadité katalyzátory). Pevné soli ZrO<sub>2</sub> s 10 mol% Ce<sup>4+</sup> dávají vysoké výťažky DMC (0,67-0,83 mol %) při teplotě 110 až 170 °C s 709,8 mmol CO<sub>2</sub> a 345,6 mmol MeOH při reakčním tlaku 1-6 MPa. [71]. Nejvýhodnější poměr ceru a zirkonu v krystalech oxidu, který byl používán v katalyzátorech je Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> a to forma Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub>, 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]. Přípravit DMC lze i se samostatným oxidem zirkonitým jako katalyzátorem. ZrO<sub>2</sub> tvoří dvě krystalické formy, tetragonnou (t-ZrO<sub>2</sub>) a jednodílnou (m-ZrO<sub>2</sub>). Na jednodílné formě reakce probíhala rychleji

než na tvrdé formě. Při této reakci se  $\text{OH}^-$  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 zinekatý** a to jak při průmyslných syntézách, tak v kombinaci s jiným oxidem nebo v průpravách, ve kterých kromě methanolu a oxidu uhličitého figuruje další látka, touto látkou je nejčastěji močovina, epoxidy, alkyloxy. Přidaná látka snižuje vliv vody na reakci, také vznikají mimo DMC další látky, například dioly. Syntézou  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  a propylenoxidu s  $\text{ZnO}$  jako katalyzátorem, při teplotě  $160^\circ\text{C}$ , dosáhneme výtěžnosti 11,75 % DMC [75]. Jsou to integrované procesy, ve kterých reagují alifatické monohydrické monoalkoholy s  $\text{CO}_2$  a epoxidy (alkylenoxidy) a produktem je směs dialkyly a diolů, bez přítomnosti halogenů ( $< 5$  ppm) [76]. V další průpravě dimethylkarbonátu byla použita močovina,  $\text{CO}_2$  a methanol, jako katalyzátory byly použity různé oxidy kovů, ale oxid zinekatý dosáhl nejvyšší výtěžnosti. Molární poměr methanol/močovina byl 20, teplota  $180^\circ\text{C}$ , za 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:  $\text{ZnO-PbO}$  1,4 krát a  $\text{ZnO-La}_2\text{O}_3$  1,13 krát [77]. Při průpravě DMC lze použít i k průpravám jiných karbonátů, jako je například propylenkarbonát. Průpravíme je z močoviny,  $\text{CO}_2$  a průslušného alkoholu. DMC z methanolu spolu s  $\text{ZnO}$ , který byl lepší než  $\text{MgO}$  a  $\text{Bu}_4\text{Sn}$ . Pro průpravu PC se použil místo methanolu propylenglykol a  $\text{MgO}$  a  $\text{ZnO}$  jako katalyzátory [78]. Katalyzátor tvořený směsí oxidů kovů a  $\text{SiO}_2$  ( $\text{Cu/NiO-MoO}_3/\text{SiO}_2$ ) využívá k reakci povrch a isometrickou impregnaci, spolu s chemisorpcí a fotoabsorpcí. Když 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  $\text{Mo}^{6+}$  a  $\text{Ni}^{2+}$  se chová jako Lewisova kyselina a vytváří na  $\text{Mo-O-Ni}$  místě pro sorpci  $\text{CO}_2$ . Rychlost reakce není vysoká, koverze  $\text{MeOH}$  je 13,9 % se selektivitou na DMC 0,9 [79].

### **Katalyzátory na bázi fosforených kyselin na oxidu zirkoniím**

Tato skupina sice také využívá jako katalyzátory oxidy kovů, ale všechny jsou použity v kombinaci s fosforenými kyselinami. Jde o selektivní syntézy DMC z  $\text{CO}_2$  a  $\text{MeOH}$  na katalyzátoru  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{ZrO}_2$  za mírných podmínek. Aktivita katalyzátoru závisí na tlaku  $\text{CO}_2$  a má dvě maxima v 4,0 a 7,6 MPa. Katalyzátor je zde Brønstedovou kyselinou a posiluje aktivaci  $\text{MeOH}$  a katalytickou aktivitu  $\text{ZrO}_2$  [80]. Když 12-wolframfosforenou kyselinu s  $\text{ZrO}_2$  (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  $\text{CO}_2$  [81]. Pokud do katalyzátoru přidáme k  $\text{ZrO}_2$  fluorid vápenatý, získáme vynikající stabilitu, průpravíme ho slisováním 15 - 30 %  $\text{CaF}_2$  a 70 - 85 %  $\text{ZrO}_2$  [82]. Zajímavé jsou i katalytické vlastnosti  $\text{V}_2\text{O}_5$  jako katalyzátoru pro průmyslnou syntézu DMC z  $\text{CO}_2$  a  $\text{MeOH}$ .  $\text{V}_2\text{O}_5$  je v prostředí  $\text{H}_3\text{PO}_4$  vhodný pro selektivní a průmyslnou syntézu DMC [83].

### **Katalyzátory jako soli kyseliny octové**

Jako katalyzátor se v průpravách 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 (acetát rtuť, hořčíku aj.), ale s většinou z nich se nedosáhlo deklarovaných výsledků. Lepších výsledků se ale dosáhlo použitím tetraalkoxidů kovů ( $\text{Sn}$ ,  $\text{Ti}$ ), které jsou ale také značně

senzitivní na přítomnost vody v reakční směsi. Nebyl zde proveden ještě úinek sloučeniny s použitím zirkonia. Úitou možností je výroba DMC reakcí acetalu s oxidem uhliíým a jeho separace [23, 84, 85].

### Katalyzátory na bázi tetrakarbonyl kov

Út chto p íprav byl DMC p ípraven ve výt žku 73 %, zah íváním MeOH s  $\text{Co}(\text{CO})_4$  a  $\text{CO}_2$  p í 2 MPa a teplot 80 °C po dobu 2 hodin, odstran ím p ebytku MeOH zah íváním zbytku s CO p í 8 MPa a 80 °C po dobu 4 hodin, rozkladem komplexu s tetrakarbonylem kobaltu a dalším zpracováním zbytku s CO p í 8 MPa a teplot 100 °C po dobu 12 hodin. Tato p íprava ovšem užívá v ístících krocích oxid uhelnatý, jehož použití se chceme vyhnout [86].

### P ÍPRAVA DMC ROZKLADEM ESTER KYSELINY OXALOVÉ

P íprava DMC rozkladem oxalát (š avelan ) je zde pouze pro dopln íní, jelikož se p í nich p ímo nespotebovává oxid uhliíý, ani methanol, a navíc by jsme museli nejd íve vyrobit (p ípravit) pat í ný oxalát. Tyto p ípravy mají ale velký výt žek, proto malé množství jako pro labora , lze tou cestou p ípravit. Nap íklad dekarboxylací dialkyloxalát za p ítomnosti K, Rb anebo Cs uhli ítan , karboxylát , halogenid a fosfore nan v kapalné fázi. Dimethyloxalát s potaší p í 220 °C po 3 hodinách dává DMC ve výt žku až 95 %, p í konverzi 62 % a selektivit asi 0,96 [87]. Obdobn pak dekarboxylací dialkyloxalát za p ítomnosti kvarterní amoniové soli, kdy reaguje dimethyloxalát s  $\text{Me}_4\text{NCl}$  p í 220 °C po t ech hodinách dává DMC ve výt žku asi 85 % [88]. Jinou možností je p íprava op t dekarboxylací dialkyloxalát , ale v parní fázi za p ítomnosti alkalických slou enin. Dimethyloxalát s  $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{C}$  p í 205 °C po 2 hodinách dála DMC ve výt žku až 95 %, p í konverzi až 100 % a selektivit až 0,95 [89].

## VLASTNOSTI DMC

Dimethylkarbonát (DMC), dimethylester kyseliny uhli íté je bezbarvá t kavá kapalina ostrého zápachu (CASN: 616-38-6). DMC tvo í s methanolem azeotrop o složení asi 70 % DMC a 30 % MeOH. ístý DMC lze p ípravit obvykle azeotropickou nebo ekstrak ní destilací s r znými ínidly [90,91] jako jsou b žn hexan [92], anilin, benzonitril, methylbenzoát, N,N-dimethylanilin nebo cyklohexanon [93], nížší parafiny nebo cykloparafiny [94] a nov ji í anisol [95]. ístý DMC má t.t.= - 3 °C, t.v.= 90 °C,  $d^{20} = 1,0691$  a  $n^{20} = 1,3682$ . Má velmi nízkou toxicitu a tím je pro použití ze zdravotního hlediska lepší než DMS v etn dalšího srovnání:

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

Z toho 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). Rozdíly ceny je zajímavý ale rozdíl v toxicitě je u nich už známy. Problematika přepravy DMC se řeší obvykle v rámci výzkumu využití oxidu uhličitého pro přepravu organických produktů.

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

Studium 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  $k = (0,83 \pm 0,27) \cdot 10^{-12} \cdot \exp[-(247 \mp 98)/T]$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) a při teplotě 25 °C byla zjištěna hodnota  $k = (0,35 \mp 0,04) (10^{-12} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$ . 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 čemuž byl použit, opakovaně, model s online plynovým chromatografem. Naměřená data dobře odpovídají Peng-Robinsonovými rovnicemi odvozené ze stavového van der Waalsova zákona [97]. Rovnováha pára-kapalina pro systém methanol-dimethyl karbonát při různých tlacích jsou využity ke stanovení nejlepších podmínek látek a tlaků při reakci. Kapalná fáze nemá ideální chování, charakterizují ji aktivní koeficienty, zatímco odchylku z chování ideálního plynu v plynné fázi charakterizují fugacitní koeficienty. V kapalně fázi získáme aktivní koeficienty podle metody skupiny UNIFAC a v plynné fázi fugacitní koeficienty získáme pomocí zkrácené základní stavové rovnice. Výsledky ukazují tyto hodnoty molového podílu 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 velmi důležitou, významnou pro výrobu je **hustota** směsí, která je závislá na teplotě a tlaku, proto zde lze použít rovnováhy plyn-kapalina. Hustotu spolu se změnou molární entalpie byla měřena 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 aktivních 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 průběhu jsou poskytnuty 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 tlaku od 0,1 do 40,0 MPa v celém rozsahu. Data jsou ovlivněna teplotní závislostí podle Taitovy rovnice, tato nám dovoluje odvodit isotermickou stlačitelnost a isobarickou tepelnou roztažnost [100].

Další velmi důležitou, která 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). Teploty naměřené v různých bodech, bylo získáno v rozsahu teplot od 9 do 98 °C. Nejistota teploty je méně než 0,01 °C a nejistota povrchového napětí je  $\pm 0,2 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ . Výsledky jsou zpracovány jako funkce teploty s absolutní chybou  $0,027 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  [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. Nejistota 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].

## D ĚLENÍ A IŠT ĚNÍ DIMETHYLKARBONÁTU

### Destilace

Ělení dimethylkarbonátu 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 do 167 °C a tlaku 0,1 až 1,5 MPa. Výsledný termodynamický model separace tekuté vrstvy, včetně vysokotlaké a atmosferické destilace serií kolony, byl nasimulován a zanalyzován. Data byly vyhodnoceny a navrženy optimální operační faktory vysokotlaké destilace kolony. Ty jsou následující: 40 pater, vstupovací patro 29, reflux od 7 do 10 %, operační tlak 1,0 až 1,5 MPa [114]. Ělení DMC od methanolu na destilaci vzhledně zlepšit pomocí glykolů: z vrcholu vzhledně jde směs DMC a MeOH, do středu je vstupován DMC a ze spodku vzhledně směs alkylenglykolů a vyšších karbonátů, jako katalyzátory [115]. Také lze izolovat DMC azeotropickou destilací s diethyloxalátem jako inidlem [116]. Jinou možností je zlepšení procesu ištění DMC z azeotropu DMC-MeOH za pomoci **Aspen plus simulátoru**, verze 10.2 pro čistotu DMC až 99,9 %. Testovány byly také rozpouštědla, a to furfural, hexylacetát a o-xylen [117].

### Membrány

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

Studium ělení DMC, s využitím chitosanových membrán, je environmentálně výhodné ělení, 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 směsi 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 ělení azeotropické směsi DMC/methanol/voda pomocí chitosanových membrán 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 sorp ní charakteristiky t í binárních sm sí (DMC/methanol, DMC/voda, methanol/voda) na chitosanové membrán . Zjiš ovala se pr chodnost membrány v procentech a množství látek, které z stalo p ed membránou, v membrán a za membránou. Chování membrány není zcela ideální, ve sm sích jsou silné interakce mezi pronikajícími moly látek. P ednostn se sorbují v po adí voda > methanol > dimethylcarbonát. P estože preference sorpce v principu nebyla nezbytnou podmínkou pro výhodn ější pronikání, p edpokládalo to chování chitosanové membrány pro studovaný systém, ve kterém byly zkoumány sorp ní charakteristiky systému [120].

Faujasitové zeolitické membrány jsou p ípravovány hydrotermální syntézou na nosi i z pórovité válcovité nerezové oceli. Od za átku se vytvá í tyto komponenty v pom ru  $H_2O/Na_2O = 45$ ,  $Na_2O/SiO_2 = 0,88$ ,  $SiO_2/Al_2O_3 = 25$ . Vn ější povrch po kyselé úprav je kompletn ě pokrytý, s náhodnou orientací narostlých, zeolitickými krystaly. Tyto membrány jsou vysoce selektivní pro n kolik sm sí jako jsou methanol/methyl-t-butylether, methanol/benzen, ethanol/ethyl-t-butylether, ethanol/benzen, ethanol/cyklohexan a p edvším methanol/DMC. Je také vysoce selektivní k benzenu ve sm si benzen/cyklohexan (pr tok je  $0,23 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{hod}$  p i  $50^\circ\text{C}$ ). Také bylo zjiš ťno, že zeolitová membrána na povitém nerezovém ocelovém nosi i má stejné nebo lepší vlastnosti než na jiném pórovitém materiálu [121].

Membrány by mohli být velmi výhodné pro svoji ekologickou výhodnost, kdy nezat žují okolí dalšími chemickými látkami a jejich opakovatelným využíváním. Navíc je zde možnost zkoumání membrán, jako nosi ě heterogenních katalyzátor a tím teoreticky i pr tokové výroby dimethylkarbonátu.

## Lapa e vody

Velkým problémem na kterém zna n závisí i výt žek produktu je odstra ování reak ní vody, což lze sice ú inn ě provést v laborato i (dicyklohexylkarbodiimid, trimethylfosfát), ale už obtížn ě v provozu (síran sodný nebo hore natý, molekulové síto). Proto se ukazuje vhodným skloubit reakci p ípravy DMC s n jakou reakcí p i které by byla vzniklá voda reaktantem pro p ípravu n jaké další látky. Zatím se nejvhodn ějším ukazuje hydratace olefin na alkoholy. P i p íprav ě DMC se potom v reak ní sm si nacházející se ethylen hydratuje na ethanol, propylen na izopropanol a izobutylen na terc-butanol. Nejvyšší teplotu zde vyžaduje ethylen, nižší propylen a nejnižší izobutylen, který je sám pom rn ě dost reaktivní a tak zde pom rn ě dob ě probíhá i adice methanolu na olefin. Proto se v reak ní sm si nachází i dost methyltercbutyletheru, což by pro technické využití reakce celkem vyhovovalo [1, 12, 13].

## POUŽITÍ

**DMC** je sou ástí **elektrolyt** lithiových baterií r zných mono lánk [105-107]. P ísada DMC zlepšuje kapacitu a permitivitu, p i emž zabra uje nebo snižuje korozi kov (hlavn ě soustavy Al-Cu), slouží taky jako **mazadlo a rozpouš ť dlo** pro halogenfosfáty jako retardéry ho ení [108-111]. Vhodný je také jako p ísada do maziv pro kompresory chladících za ízení [106,112], kde je  $CO_2$  základem chladiv, spole n s R-12 a R-134a (propan a isobutan), pro chladni ky [113]. Soustava DMC/voda je ekologicky velmi p íznivé **rozpouš ť dlo**

pro oxidace katalyzované  $\text{RuO}_4$ , ty jsou velmi pestré, zahrnují alkeny, alkiny, areny, alkoholy, ethery, aldehydy [129, 130].

**DMC** je v praxi dle ležitém **methyla ním inidlem** nahrazujícím toxická methyla ní inidla jako jsou dimethylsulfát (DMS) a methylhalogenidy [122, 123, 124, 125]. Používá se i jako **náhrada fosgenu** při výrobě vyšších karbonátů a také dle ležitéch plastů – polykarbonát [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 homogenní reakce kdy reaguje DMC s fenolem za atmosférického tlaku s  $\text{K}_2\text{CO}_3$  a  $\text{KNO}_3$ , kdy vzniká fenylmethylether a methanol a oxid uhlíkový jako sekundární produkty, které můžeme znovu použít. Pro myšlenku dle ležité alkyly-aryl ethery ( $\text{ArOR}$ ) získáváme selektivně v dobrém výstupu použitím O-alkylace společně s fenolem, kdy reagují přímo bezpečně reagenty s dimethylkarbonátem nebo diethylkarbonátem. Reakce byly za atmosférického tlaku v homogenním prostředí bez rozpouštědla a za přítomnosti uhlíkatého draselného a dalších uhlíkatých dusíkatých draselných jako katalyzátorem. Sekundárním produktem je pouze methanol, který recyklujeme s oxidem uhlíkovým na DMC [133]. DMC mimo jiné zlepšuje katalytické schopnosti  $\text{NaY}$  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 popis technologických procesů a charakteristik syntéz [135]. Reaktivita DMC jako ekologicky přijatelného reaktantu je využívána při methylacích N-heterocyklů (například imidazolu, pyrazolu, aj.) při teplotách 110-170 °C a atmosférickém tlaku [136].

V poslední době je DMC také využíván jako **přířada do motorových paliv** [137-139] pro zlepšení hořitelnosti 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 hořitelnost směsi [144]. Ze zjištění vlivu DMC jako oxidizačního aditiva na hořitelnost a výkon dieslových motorů, jeho vliv na fyzikální a chemické vlastnosti paliva, vyplývá, že doba hořitelnosti při zapálení je delší, ale při hořitelnosti 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]. Mění spalovací charakteristiky a výdeje tepla v dieslovém motoru při spalování směsi nafty s DMC, umožňuje přesnější množství použitého DMC v palivu. Spalováním DMC v naftě se snižují emise kyslíku a obsah  $\text{CO}$  a  $\text{NO}_x$  [146]. DMC má jako oxidační aditivum v palivu významný podíl kyslíku, které významně snižuje základní emise dieslového motoru. Výzkum se dále věnoval 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 prohořitelnosti 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 zajištěno homogenní palivo. Mění 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 vstříkáváním můžeme směsí s 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  $\text{NO}_x$  o 20 % (lepší než přísada AdBlue, tj. močovina) další pak sníží katalyzátor, který je vlivem DMC delší dobu funkční [150]. Při dávání DMC do benzínu může **nahradit benzen** jako antidetonantní látku, při spalování také nevznikají formaldehyd, acetaldehyd a spaliny jsou menší než při přidání [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 tlak. Z předchozích explicitních rovnovážných pro tento systém, zejména 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 mění při 25 °C a tlaku až do 25 MPa. Dále ještě isotermickou stlačitelnost, isobarickou roztažnost, a vnitřní tlak, ze kterého vyplývá ideální směs DMC a oktanu [152].

## ZÁVĚR

Problematika přípravy **DMC** se obvykle v rámci výzkumu využití oxidu uhlíkatého (kterého je ve světě přibližně 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  $\text{PdCl}_2$  který se používá pro typ 41-00. Také by zde byla i možnost využití systému  $\text{CuO}$  s přísadou oxidu lanthanidů. Výrobní zařízení by bylo ale dost nákladné pro odolnost proti  $\text{HCl}$  (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. Cornils B., 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. Schrodtr 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. Commun.* 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. Hole ek J., Nádvorník M., Handlí K., Ly ka 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-butyl dimethoxystannane 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  $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_3\text{OH}$ . *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  $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_3\text{OH}$ . *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  $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_3\text{OH}$  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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub>OH 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): Synthesis of dimethyl carbonate using CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 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-Bu<sub>4</sub>NBr/n-Bu<sub>3</sub>N from methanol, epoxides and supercritical CO<sub>2</sub>. *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 CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> solid solution heterogeneous catalyst: effect of H<sub>2</sub>O 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 CH<sub>3</sub>OH and CO<sub>2</sub> with Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> 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 methal in mixed oxide catalyst (Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>) on direct synthesis of dimethyl carbonate from CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub>OH over Cu/NiO-MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 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 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> modified V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. *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 dehydrogerative carbonylation, BE 1,003.167 (1991), CA 116, 235 095 (1992).
87. Harada K., Suginoe Y. Kashihagi 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. Kashihagi 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. Kashihagi 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 (C<sub>6</sub> to C<sub>10</sub>) and VLE of Dimethyl Carbonate with Alkanes (C<sub>9</sub> to C<sub>10</sub>) 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.: p<sub>p</sub>T<sub>x</sub> 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 (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>). *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 CO<sub>2</sub> 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 tetraoxide 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. *Canadian 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 p ípravy dimethylkarbonátu bez p ítomnosti fosgenu z oxid uhelnatého a uhli ítého.

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 uhli ítého 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 CO<sub>2</sub> jako atraktivní cesty pr myslu 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 referen ní studií o ekologické chemii dimethylkarbonátu s podnadpisy: 1) vlastnosti, 2) metody pro výrobu dimethyl karbonátu, 3) aplikace používané v sou astnosti.

## SUPERKRITICKÝ TLAK OXIDU UHLÍKOVÉHO

Všeobecně lze tvrdit, že zvyšujícím tlakem oxidu uhličitého klesá tvorba etheru, 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