

디메틸 카보네이트(DMC)로부터 디페닐카보네이트(DPC) 합성을 위한 반응속도론

최유미 · 조임표 · 조 훈 · 이진홍 · 한명완*

충남대학교 화학공학과
305-764 대전광역시 유성구 궁동 220
(2012년 2월 28일 접수, 2012년 7월 23일 채택)

Reaction Kinetics for the Synthesis of Diphenyl Carbonate from Dimethyl Carbonate

Yumi Choi, Impyo Cho, Hoon Cho, Jinhong Lee and Myungwan Han[†]

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, 220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea
(Received 28 February 2012; accepted 23 July 2012)

요 약

폴리카보네이트(Polycarbonate (PC))는 전기, 전자, 자동차, 건축 등 여러 분야에 널리 사용되고 있는 엔지니어링 플라스틱으로 사용량이 점차 증가하고 있다. 일반적으로 PC는 bisphenol A (BPA)와 phosgene을 반응시켜 합성한다. 하지만 이 반응에서 사용되는 phosgene은 심각한 독성을 갖고 있어, 환경 안전 면에서 문제가 제기되고 있다. Phosgene을 대체하기 위해 DPC를 이용하는 공정이 제안되었다. DPC는 DMC (Dimethyl Carbonate)와 Phenol의 에스테르교환 반응에 의해 합성된다. PBO 촉매를 사용한 DPC 합성 반응에 대하여 반응온도, DMC/Phenol의 비 그리고 촉매 농도 변화가 반응 수율에 미치는 영향을 알아보았다. 또한 DPC 합성 반응에 대한 반응속도 모델을 구하였고 반응속도 모델이 예측한 값이 실험치와 잘 일치함을 보였다.

Abstract – PC (polycarbonate) is one of the widely used engineering plastics. Polycarbonate (PC) is traditionally produced by the reaction of phosgene and bisphenol-A. This phosgene process has the disadvantage as the high toxicity and corrosiveness of phosgene. The main point of focus to overcome the disadvantage of phosgene based process has been a route through dimethyl carbonate (DMC) to diphenyl carbonate (DPC). In this paper, for the DPC synthesis reaction using PBO as a catalyst, the effect of reaction temperature, reactant ratio, catalyst concentration on the reaction yield was investigated. A kinetic model for the DPC synthesis reaction was proposed and kinetic parameters for the proposed model was determined from batch reactor experiments. The predicted results by the proposed model were in good agreement with the experimental results.

Key words: PC, Polycarbonate, MPC, DPC, Kinetics

1. 서 론

1898년 Einhorn에 의해 hydroquinone/phosgene, resorcinol/phosgene 으로부터 폴리카보네이트(PC)가 생성될 수 있음이 알려진 후, 1950 년대에 독일의 Bayer A.G와 미국의 GE Co.에 의해 bisphenol-A type의 폴리카보네이트가 상업화 되었다[1]. 그 이후 눈부신 속도로 성장을 거듭하여 현재 전 세계적인 생산량이 약 270만톤 규모로 성장하였다. 폴리카보네이트(PC)는 내열성, 내 충격성, 치수 안정성, 자기 소화성 등의 특성이 뛰어나기 때문에 전기, 전자, 자동차, 건축, 광학재료 등 여러 분야에 널리 사용되고 있다[2,3]. 최근에는 광학매개체 분야에서 CD, CD-R, DVD등과 같은 데이터 저장장치의

세계적 확대와 함께 뛰어난 투명성이 좋은 평가를 받아 앞으로 자동차 유리 대체용을 비롯한 수요가 증가할 것으로 예상된다.

PC는 비스페놀-A(bisphenol-A)와 포스젠(phosgene)을 반응시켜 합성한다. 하지만 이 반응에서 사용되는 포스젠은 심각한 독성을 갖고 있어, 환경 안전 면에서 문제가 제기되고 있다[4-8].

최근 들어 공해 방지에 대한 관심이 증가하자 환경 친화적인 비포스젠 공정이 큰 주목을 받고 있다. 하지만 이 공정은 상업적으로 널리 사용되지 않고 있다가 최근에 와서 안전한 모노머인 DPC와 비스페놀-A를 용융상태에서 반응시키는 용융 중합법 플랜트가 잇따라 건설되고 있다[7].

DPC 제조는 DMC (dimethyl carbonate)로부터 중간체인 MPC (methyl phenyl carbonate)를 거쳐 이루어진다. 이 중 DMC에서 MPC로의 반응은 반응평형 제한이 심하여 반응영역으로부터 생성되는 메탄올을 제거하여 MPC로의 전환율을 증가시키는 것이 필요

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: mwchan@cnu.ac.kr

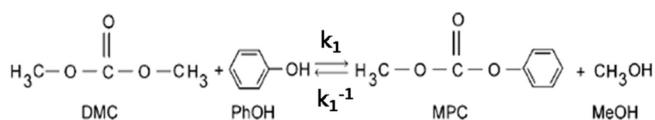
*이 논문은 KAIST 박선원 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

하다. 이를 위해서 반응종류 공정이 유망한 공정 대안으로 떠오르고 있다. 현재 비 포스겐 공정의 중간물질인 DPC (diphenyl carbonate) 제조 공정설계에 필요한 reaction kinetics에 대한 정보가 상당히 부족한 실정이다. 최근 Haubrock[4-6]은 titanium-(n-butoxide) 촉매를 사용하여 DPC 합성반응 kinetic data를 조사하였다.

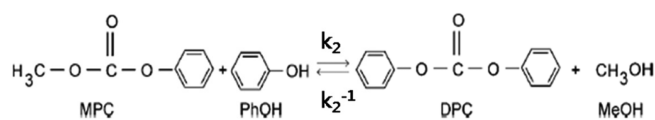
본 논문에서는 산업계에서 널리 사용하고 있는 PBO (lead(II) oxide) 촉매를 사용하여 DMC와 페놀을 반응시켜 DPC를 얻는 합성 반응에 대하여, 반응시간, 반응온도, DMC/Phenol의 비 그리고 촉매 농도 변화가 반응 수율에 미치는 영향을 살펴보았다. 또한 반응속도식 모델을 제안하였고 이 모델 예측 값과 실험치가 잘 일치함을 보였다.

2. DMC로부터 DPC의 합성

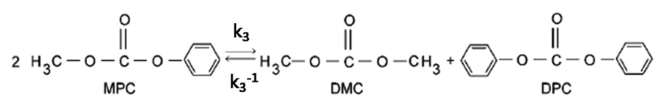
Dimethyl carbonate (DMC)는 카르보닐화제, 메틸화제, 가솔린 첨가제, 옥탄가향상제, 그리고 polycarbonate 수지와 polyurethane의 제조 원료, 의약품의 중간체 합성 반응물 등 다양한 분야에 이용되고 있다. 대표적인 PC 제조 공정인 포스겐 공정은 유해성으로 인해 환경 오염 측면에서 상당히 큰 문제점을 유발시켜 왔다. 이러한 포스겐 공정의 단점을 극복하기 위해 DMC (Dimethyl Carbonate)와 페놀의 에스테르 교환반응(transesterification)에 의한 DPC 합성이 제안되었다[4-9]. DMC에서 DPC로 가는 반응은 2 단계 반응이다. 첫 번째 단계는 DMC와 페놀이 에스테르 교환반응을 통해 중간체인 Methyl Phenyl Carbonate (MPC)와 메탄올을 생산한다(Scheme 1). 두 번째 단계는 두 가지의 경로가 존재한다. MPC와 페놀의 에스테르 교환반응(Scheme 2)과 2몰의 MPC가 불균일 반응(disproportionation)을 통해 DPC와 DMC를 생산(Scheme 3)하는 두 가지의



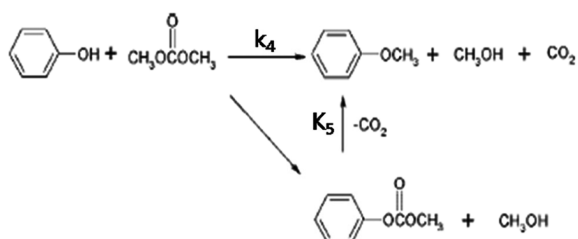
Scheme 1. Transesterification 1.



Scheme 2. Transesterification 2.



Scheme 3. Disproportionation.



Scheme 4. Side reaction forming Anisole.

경로가 있다. 그리고 부반응으로 인해 anisole이 생성되는데, anisole 생성 반응은 두 가지의 경로가 존재한다. DMC와 페놀이 methylation에 의해 anisole을 생성하는 경로와 MPC로부터 생성되는 경로(Scheme 5)가 있다[4-6].

3. 실험

3-1. 실험 재료와 시약

DPC 합성 실험을 위하여 반응물인 DMC와 Phenol은 Sigma Aldrich에서 판매하는 시약을 사용하였으며, GC 분석을 위해 사용한 MPC는 Alfa Aesar에서 판매하는 시약을 사용하였고 메탄올, DPC, anisole은 Sigma Aldrich에서 판매하는 시약을 사용하였다. 분석을 위한 표준 물질로써 1,4-dioxane (Sigma Aldrich), 용매로써 Acetone (Sigma Aldrich)을 사용하였으며, 촉매로는 PBO (Aldrich)를 사용하였다. 반응기의 반응온도 조절을 위한 열매유로는 Shin-Etsu Chemical Co., Ltd의 silicone Oil (KF-54)을 사용하였다. GC에 사용된 이동 기체로는 헬륨을 사용하였다.

3-2. 실험장치

본 실험에서 사용된 장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. DPC 합성 반응 실험을 위하여 1/2 inch 스테인레스 튜브를 이용하여 제작한 18 ml 용량의 소형 회분식 반응기를 사용하였다. 반응 생성물을 분석하기 위하여 gas chromatography (GC, DS6200)를 사용하였다. Agilent사의 DB-1column을 장착하였고 검출기는 Flame Ionization Detector (FID)를 사용하였다.

3-3. 실험방법

오일 교반조의 온도가 반응온도에 도달하면, 각각 정해진 양의 DMC, phenol, 촉매가 들어있는 반응기를 오일 교반조에 넣어 반응

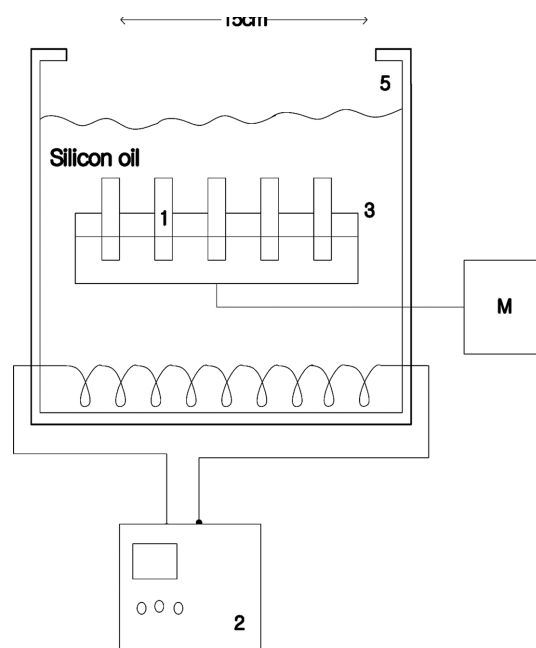


Fig. 1. Schematic diagram of the synthesis apparatus.

- | | |
|---------------------|-------------|
| 1. Reactor | 4. Shaker |
| 2. Temp controller | 5. Oil bath |
| 3. Spring wire rack | |

을 시작한다. 이 때 표준 반응 조건은 DMC와 phenol의 몰비는 1:2 이고 촉매 농도는 100 ppm이다. 모든 반응의 교반속도는 100 rpm 으로 유지하였다. 일정 반응시간이 지나면 반응기를 꺼내 냉각수에 담가 빠르게 냉각시켜 반응을 종료하였다. 전체 반응 시간은 2시간 30분으로 하였고, 시료 채취는 반응 초기에는 반응이 빠르게 진행 되기 때문에 3분 간격으로 하였고 중기에는 15분씩, 후기에는 30분 씩 간격을 두었다. 오일 교반조의 설정온도를 변화시키며 온도에 대한 영향을 알아보았고 DMC와 페놀의 비와 촉매 농도를 변화시키면서 실험하여 MPC 및 DPC 생성 반응에 미치는 영향을 알아보았다. 반응 종료 후, 반응 생성물 1 g과 용매인 acetone 그리고 내부 표준 물질인 1,4-dioxan을 넣어 분석을 위한 시료를 제조한다. GC peak의 면적과 실제 시료와 내부표준물의 비의 상관관계를 구하여 GC 분석에 이용하였다. 이동상으로 헬륨(He)을 사용하였고, GC 컬럼의 온도는 5 °C/min 씩 40 °C에서 50 °C까지 올려준 후 4.5분 동안 유지하고, 다시 20 °C/min의 속도로 280 °C까지 올려준 후 2분 동안 유지시켜 주었다.

MPC와 DPC의 수율은 식 (1)과 같이 생성되는 이론적인 최대 MPC와 DPC 생성량의 합과 실제 생성된 MPC와 DPC 생성량의 비로 결정하였다.

$$\text{Yield of MPC and DPC (\%)} = \frac{\text{실제생성된 MPC와 DPC의 생성량}}{\text{이론적인 최대 MPC와 DPC의 생성량}} \times 100 \quad (1)$$

선택도는 식 (2)와 같이 반응 시 실제로 생성되는 최대 MPC, DPC, Anisole 생성량의 합과 실제 생성된 MPC와 DPC 생성량의 비로 결정하였다.

$$\text{Selectivity(\%)} = \frac{\text{실제생성된 MPC, DPC의 생성량}}{\text{실제생성된 MPC, DPC, Anisole의 생성량}} \times 100 \quad (2)$$

4. 결과 및 고찰

DMC와 phenol의 반응에 의해 생성되는 생성물은 MPC, DPC, methanol, anisole이다. MPC 및 DPC 생성반응은 반응온도, 반응시간, 촉매농도, DPC/phenol 비의 영향을 받는다. 본 연구에서는 반응온도를 200~230 °C, 촉매 양을 50, 100, 150 ppm, DMC와 phenol의 비가 1:1, 1:2, 1:0.5로 실험조건을 변화 시켰으며, 이들 변수들이 반응 수율에 미치는 영향을 살펴보았다.

4-1. 반응온도의 영향

DPC 생성 반응에 대한 반응온도의 영향을 알아보기 위해 온도 200, 210, 220, 230 °C에서 DMC와 PhOH의 몰비는 1:2 비율에서 반응을 진행하였다. Fig. 2는 반응 온도 변화에 따른 수율을 보여준다. 반응 온도가 증가할수록 반응 속도는 증가하였다. 수율은 230 °C에서 150 min에서 6.9%로 가장 높게 나타났다. 반면에 선택도는 부반응에 의한 anisole의 생성량의 증가로 인해 Fig. 3에 나타난 바와 같이 반응온도가 증가하고, 반응시간이 증가할수록 감소하는 것을 볼 수 있다. Anisole은 초기에 생성되지 않고 induction time을 가지는 것을 볼 수 있다. 따라서 높은 선택도를 얻기 위해서는 적절한 반응온도와 반응시간 조절이 필요하다.

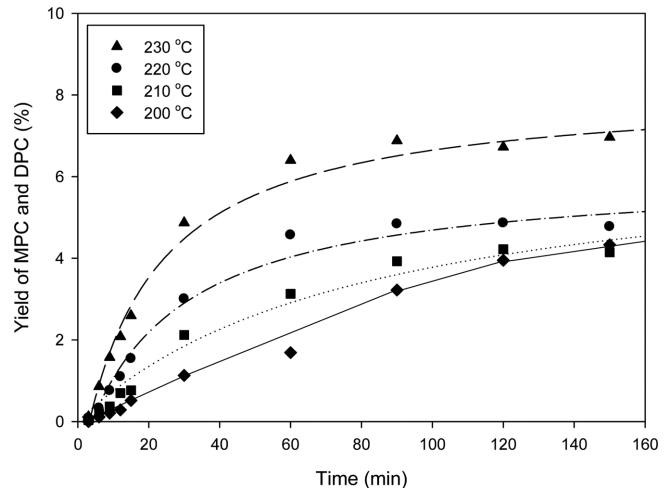


Fig. 2. The effect of reaction temperature on the yield of MPC and DPC.

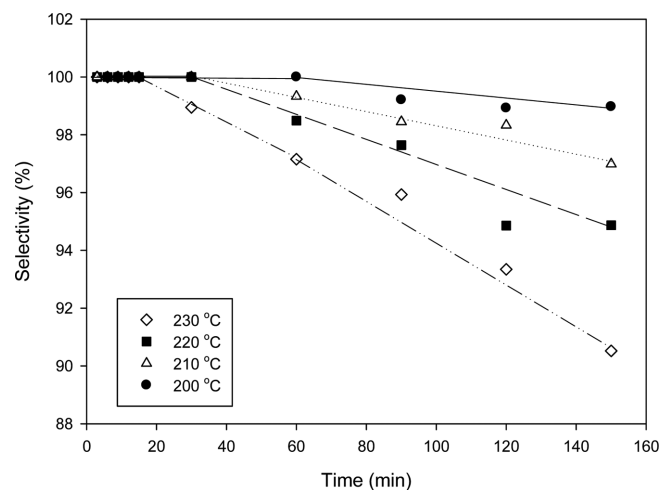


Fig. 3. Variation of selectivity with reaction temperature.

4-2. 반응물 몰비의 영향

DMC와 Phenol의 몰비가 반응에 미치는 영향을 알아보기 위해 반응온도 230 °C, 반응 시간 150분으로 고정하고, DMC/PhOH 비율 1:1, 1:2, 1:0.5로 변화시키면서 반응을 진행하여 Fig. 4에 실험 결과를 나타내었다. DMC의 비가 증가할수록 반응 속도는 증가하는 것으로 나타났다. 반응 평형 수율은 DMC와 페놀이 당량비인 1:2 일 때 가장 높은 것으로 나타났고 당량비가 아닌 경우는 평형 수율이 낮게 나타났다. 이를 통해 페놀이 에스테르 교환반응에서 반응 평형점에 영향을 주는 것을 볼 수 있다.

4-3. 촉매농도의 영향

촉매의 농도가 반응에 미치는 영향을 알아보기 위해 반응온도 230 °C, DMC와 phenol의 비는 1:2에서 반응을 진행하였다. Fig. 5에 촉매의 농도 변화에 따른 MPC와 DPC의 수율을 나타내었다. 촉매농도가 증가할수록 반응속도가 증가하는 것을 볼 수 있다. Fig. 6은 촉매농도 변화에 따른 MPC 생성 반응의 초기 정반응 속도를 나타낸 것이다. 초기 정반응 속도는 촉매의 양에 선형적으로 비례 증가하므로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

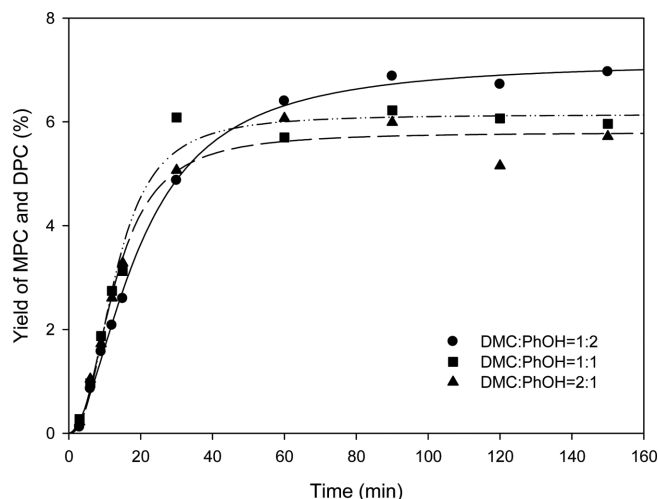


Fig. 4. The effect of reactant ratio on the yield of MPC and DPC.

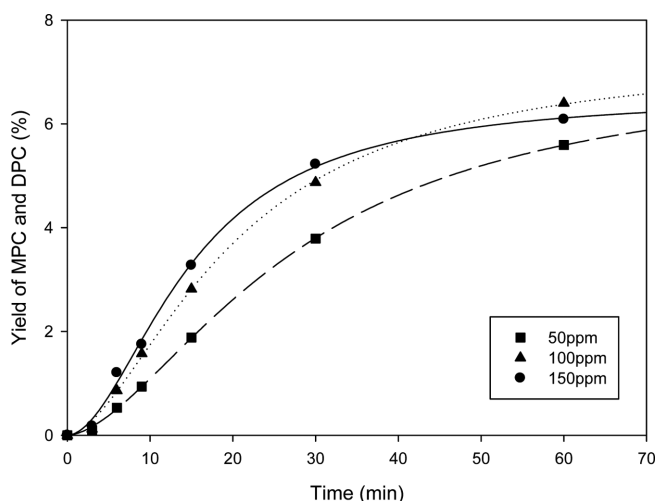


Fig. 5. The effect of the catalyst concentration on the yield of MPC and DPC.

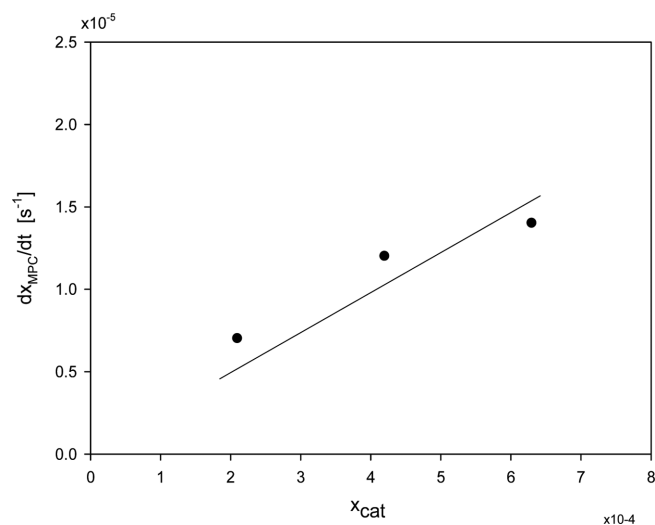


Fig. 6. Dependence of the initial reaction rate of MPC on the PBO catalyst mole fraction.

$$\left. \frac{dx_{MPC}}{dt} \right|_{t=0} = 0.248x_{cat}[s^{-1}] \quad (3)$$

즉 초기 반응 속도는

$$\left. \frac{dx_{MPC}}{dt} \right|_{t=0} = x_{cat}kx_{DMC}^{initial}x_{PhOH}^{initial} \quad (4)$$

과 같이 표현할 수 있다. 예를 들어 Scheme 1의 반응속도는 $R_1 = x_{cat}\{k_1[DMC][PhOH] - K_1^{-1}[MPC][MeOH]\}$ 와 같이 쓸 수 있다.

4-4. 반응 kinetics and modeling

실험에 사용된 회분식 반응기에서의 DPC 합성에 관련된 각 물질의 액상 물질수지는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{d[DMC]}{dt} = x_{cat}\{-k_1[DMC][PhOH] + k_1^{-1}[MPC][MeOH] + k_3[MPC]^2 - k_3^{-1}[DMC][DPC]\} \quad (5)$$

$$\frac{d[PhOH]}{dt} = x_{cat}\{-k_1[DMC][PhOH] + k_1^{-1}[MPC][MeOH] - k_2[MPC][PhOH] + k_2^{-1}[DPC][MeOH]\} \quad (6)$$

$$\frac{d[MeOH]}{dt} = x_{cat}\{k_1[DMC][PhOH] - k_1^{-1}[MPC][MeOH] + k_2[MPC][PhOH] - k_2^{-1}[DPC][MeOH]\} \quad (7)$$

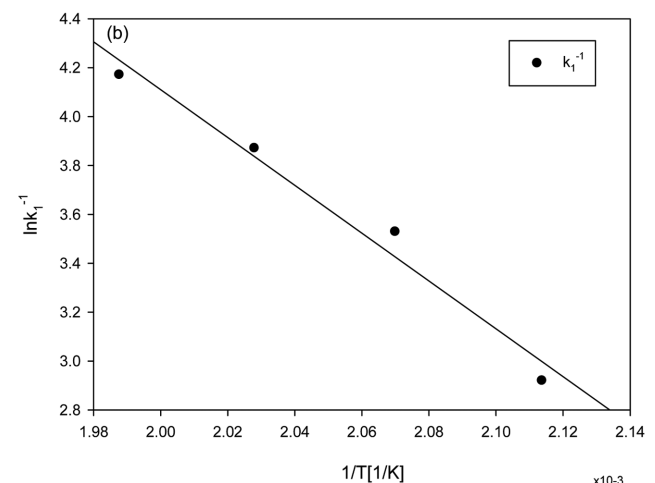
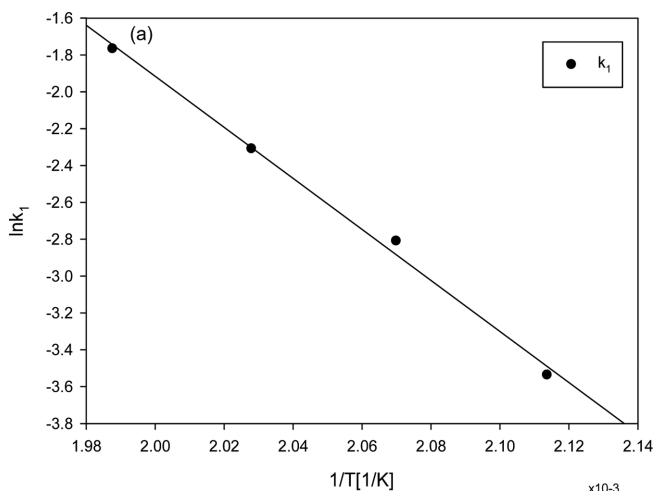


Fig. 7. Arrhenius plot of transesterification reaction 1 ($T=200-230\text{ }^{\circ}\text{C}$; DMC/PhOH ratio=0.5).

$$\frac{d[\text{MPC}]}{dt} = x_{cat} \{k_1[\text{DMC}][\text{PhOH}] - k_1^{-1}[\text{MPC}][\text{MeOH}] - k_2[\text{MPC}][\text{PhOH}] + k_2^{-1}[\text{DPC}][\text{MeOH}] - k_3[\text{MPC}]^2 - k_3^{-1}[\text{DMC}][\text{DPC}]\} \quad (8)$$

$$\frac{d[\text{DPC}]}{dt} = x_{cat} \{k_2[\text{DMC}][\text{PhOH}] - k_2^{-1}[\text{DPC}][\text{MeOH}] + k_3[\text{MPC}]^2 - k_3^{-1}[\text{DMC}][\text{DPC}]\} \quad (9)$$

$$\frac{d}{dt}[\text{Anisol}] = k_4[\text{MPC}]^2 + k_5[\text{DMC}] \quad (10)$$

여기에서 [DMC], [PhOH], [MeOH], [MPC], [DPC], [Anisole]은 각 물질의 몰분율이며, k_i 는 Scheme1 반응일 때 i 는 1, Scheme 3 반응일 때 i 는 2, Scheme 5 반응일 때 i 는 3인 반응속도 상수이다. 실험을 통하여 각 반응의 반응속도 상수 k_1 , k_1^{-1} , k_2 , k_2^{-1} , k_3 , k_3^{-1} 를 구하였다. 이 반응속도 상수와 반응 온도와의 상관관계는 Arrhenius 식 (11)을 이용하여 나타낼 수 있다.

$$k_i = k_{0,i} \exp(-E_{A,i}/(R_{gas} T)) \quad (11)$$

Fig. 7, 8, 9에 Arrhenius plot을 도시하였다. Fig. 10은 시간 변화에 따른 MPC, DPC, anisole의 몰분율 변화를 나타낸 것이다. 모델에 의해 예측된 결과와 실험결과가 잘 일치하는 것을 볼 수 있다.

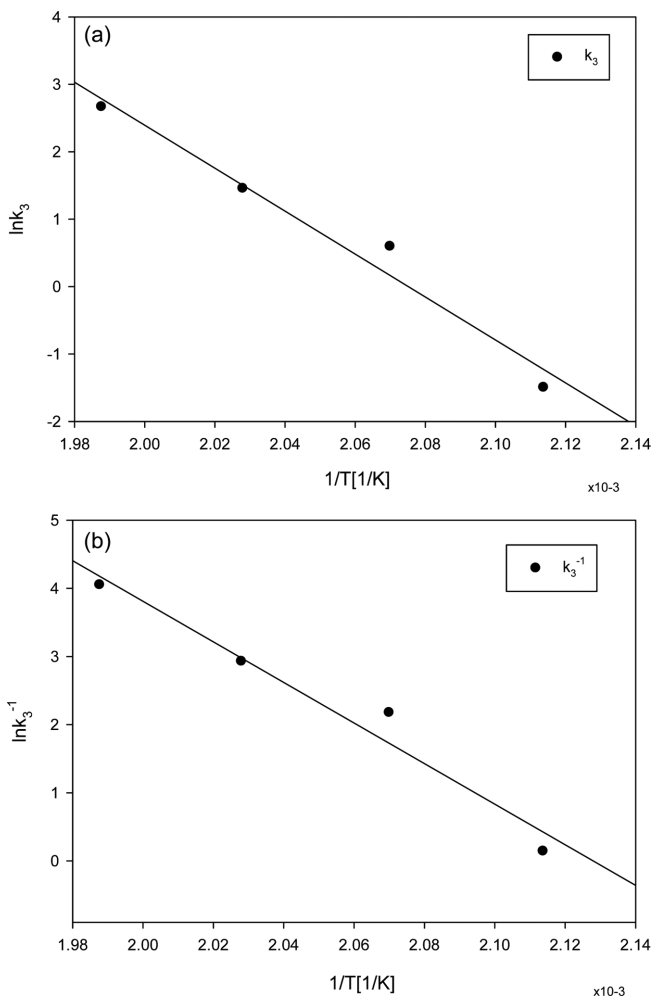


Fig. 8. Arrhenius plot of disproportionation reaction ($T=200-230\text{ }^{\circ}\text{C}$; DMC/PhOH ratio=0.5).

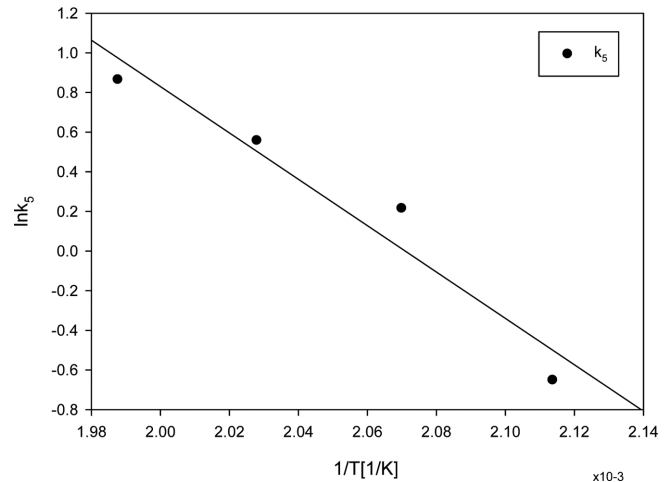


Fig. 9. Arrhenius plot of side reaction forming anisole ($T=200-230\text{ }^{\circ}\text{C}$; DMC/PhOH ratio=0.5).

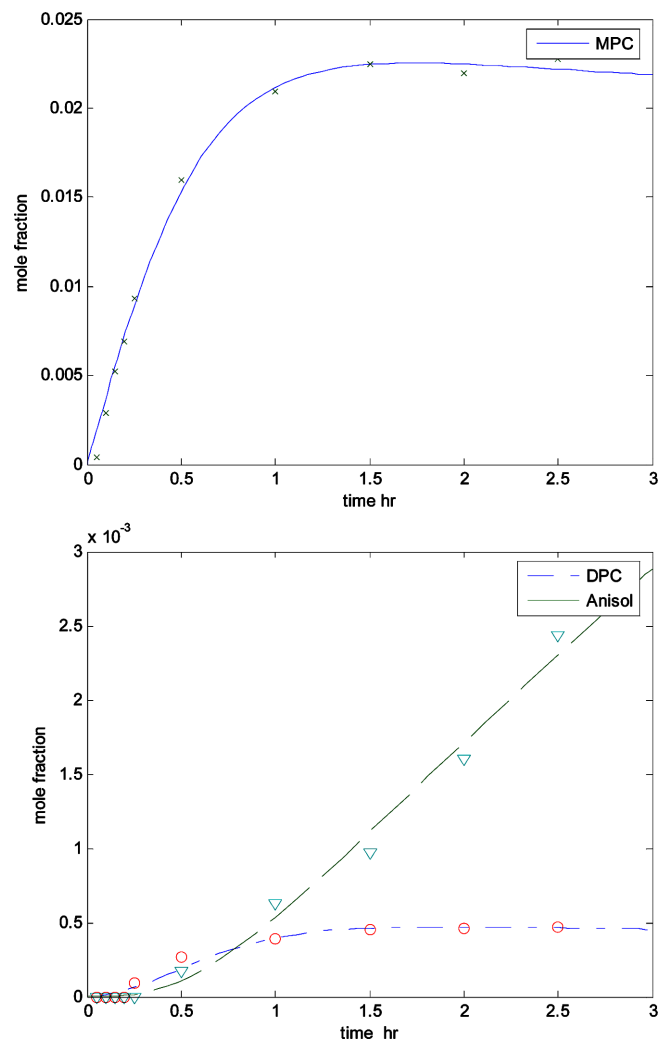


Fig. 10. Mole fraction as a function of time ($T=230\text{ }^{\circ}\text{C}$): markers, experimental data; continuous line, model.

MPC와 phenol의 에스테르 교환반응은 반응 속도 상수가 적은 값을 갖는 것으로 나타나, MPC의 불균일화 반응에 비하여 반응이 거

Table 1. Value of the pre-exponential factor and activation energy

Reaction	k_{0i} [s^{-1}]	E_{Ai} [kJ/mol]
Transl k_1	4.32×10^7	115.12
k_1^{-1}	5.24×10^6	81.29
Disprop k_3	1.40×10^{25}	264.78
k_3^{-1}	8.95×10^{23}	247.47
Anisole k_5	9.17×10^6	97.240

Table 2. Value of the equilibrium coefficients

	PBO catalyst			
	200 °C	210 °C	220 °C	230 °C
K_1	1.514×10^{-3}	1.809×10^{-3}	2.146×10^{-3}	2.529×10^{-3}
K_3	1.917×10^{-1}	2.100×10^{-1}	2.292×10^{-1}	2.493×10^{-1}

의 일어나지 않는 것을 알 수 있었다. Anisole은 DMC와 MPC로부터 생성되는 두 가지 경로를 가지고 있으나, 주로 MPC로부터 생성되는 것을 두 반응의 반응 속도 상수를 비교하여 확인할 수 있었다. 부반응 생성물인 anisole은 초기에 생성되지 않고 induction time을 지난 후 급격하게 증가하는 것을 볼 수 있다. 이러한 anisole의 초기 농도변화를 보다 잘 나타내기 위해 anisole 반응 속도는 MPC농도의 제곱에 비례하도록 반응 모델을 구성하였다. 각 반응에 대한 pre-exponential factor (k_0)와 활성화 에너지를 구하여 Table 1에, 각 온도에서의 반응 평형 상수는 Table 2에 정리하였다.

5. 결 론

DMC와 phenol의 반응을 통하여 MPC와 DPC를 생성하는 반응에 대하여 연구하였다. 촉매로 PBO (lead(II) oxide)를 사용하였다. 조업 변수인 반응온도, DMC/Phenol의 원료 몰비, 촉매 농도 변화가 반응 수율에 미치는 영향을 조사하였다. MPC 및 DPC 반응 수율은 반응 온도가 증가할수록 증가하였다. 또한 원료비인 DMC/PhOH의 비가 감소할수록 반응수율은 증가하였다. 촉매 농도에 대하여 반응속도는 선형적으로 증가하였다. DPC 생성은 MPC와 phenol의 에스테르교환 반응에 의해서가 아닌 MPC의 불균일 반응에 주로 일어나며, anisole은 DMC에서가 아닌 MPC로부터 생성되는 것을 확인하였다. 이상의 결과에 근거하여 반응 속도 모델을 제안하였고 이 반응속도 모델이 실제 실험치를 잘 예측할 수 있음을 보였다. 본 연구에서 얻어진 결과는 향후 DPC 제조를 위한 반응중류 공정의 모델링에 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

감 사

본 연구는 지식경제부의 채원으로 한국 에너지기술 평가원(KETEP)의 에너지 자원기술개발사업(2010T100100980)의 일환으로 수행되었습니다.

사용기호

x_j : mole fraction of component [i]
 k_i : reaction rate constant of reaction i [s^{-1}]

$k_{0,i}$: pre-exponential factor of reaction i [s^{-1}]
 $E_{A,i}$: activation energy of reaction i [$kJ mol^{-1}$]
 T : temperature [K]
 R_{gas} : ideal gas constant [$kJ mol^{-1} K^{-1}$]
 t : time [min or s]
 K_i : equilibrium coefficient of reaction [i]
[MPC] : mole fraction of MPC
[DPC] : mole fraction of DPC
[DMC] : mole fraction of DMC
[PhOH] : mole fraction of PhOH
[MeOH] : mole fraction of MeOH
[Anisole] : mole fraction of anisole

아래첨자

cat : catalyst
i : reaction [i]
j : component [j]

참고문헌

- Kim, S. H. and Won, H. Y., "Polycarbonates Polymerization Processes," *Polym. Sci. Technol.*, **7**, 364(1996).
- Fu, Z. and Ono, Y., "Two-Step Synthesis of Diphenyl Carbonate From Dimethyl Carbonate and Phenol Using MoO_3/SiO_2 Catalysts," *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **118**, 293(1997).
- Niu, H., Guo, H., Yao, J. and Wang, Y., "Transesterification of Dimethyl Carbonate and Phenol to Diphenyl Carbonate Catalyzed By Samarium Diiodide," *Catal. A Chem.*, **259**, 292(2006).
- Haubrock, J., Raspe, M., Versteeg, G. F., Kooijman, H. A., Taylor, R. and Hogendoorn, J. A., "The Reaction From Dimethyl Carbonate to Diphenyl Carbonate. 1. Experimental Determination of the Chemical Equilibria," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 9854(2008).
- Haubrock, J., Wermink, W., Versteeg, G. F., Kooijman, H. A., Taylor, R., Van Sint Annaland, M. and Hogendoorn, J. A., "Reaction from Dimethyl Carbonate (DMC) to Diphenyl Carbonate (DPC). 2. Kinetics of the Reactions From DMC via MPC to DPC," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 9862(2008).
- Haubrock, J., "The Process of Dimethyl Carbonate to Diphenyl Carbonate: Thermodynamics, Reaction Kinetics and Conceptual Process Design," <http://purl.org/utwente/58404>(2007).
- Fukuoka, S., Tojo, M., Hachiya, H., Aminaka, M. and Hasegawa, K., "Green and Sustainable Chemistry in Practice: Development and Industrialization of a Novel Process for Polycarbonate Production from CO_2 without Using Phosgene," *Polym. J.*, **39**, 91(2007).
- Min, C., Yuezhong, M. and Yixin, L., "Synthesis of Diphenyl Carbonate from Dimethyl Carbonate and Phenol Using O_2 -Promoted PbO/MgO Catalysts," *Catal. Commun.*, **6**, 802(2005).
- Fuming, M., Zhi, P. and Guangxing, L., "The Transesterification of Dimethyl Carbonate with Phenol over MG-Al-hydrotalcite Catalyst," *Organic Process Research & Development*, **8**, 372(2004).