

글리세롤과 요소로부터 글리세롤카보네이트 합성에서 이온성액체의 촉매 특성

김동우 · 박경아 · 김민지 · 박대원[†]

부산대학교 화공생명공학부
609-735 부산광역시 금정구 장전동 산 30번지
(2013년 3월 11일 접수, 2013년 4월 20일 채택)

Catalytic Performance of Ionic Liquids in the Synthesis of Glycerol Carbonate from Glycerol and Urea

Dong-Woo Kim, Kyung-Ah Park, Min-Ji Kim and Dae-Won Park[†]

School of Chemical and Biomolecular Engineering, Pusan National University, San 30 Jangjun-dong, Gumjeong-gu, Busan 609-735, Korea
(Received 11 March 2013; accepted 20 April 2013)

요 약

글리세롤과 요소의 카르보닐화 반응에 의한 글리세롤카보네이트(GC)의 제조반응에 대하여 이온성 액체 촉매의 특성을 조사한 결과 사용된 4급암모늄염 촉매와 이미다졸염 촉매의 알킬기의 길이가 짧을수록, 할로젠 음이온의 친핵성이 클수록 촉매의 활성은 증가하였다. TBAC 촉매에 대해서 반응변수인 반응온도, 반응시간, 진공도가 반응에 미치는 영향을 고찰하였다. $ZnCl_2$ 를 조촉매로 사용한 경우 각각 촉매의 활성보다 더 높은 활성을 나타내어 시너지 효과가 관찰되었으며, 이것은 혼합촉매의 산-염기적 특성에 기인하는 것으로 판단된다.

Abstract – The preparation of glycerol carbonate (GC) from urea through carbonylation with renewable glycerol was investigated by using ionic liquid catalysts. It was found that quaternary ammonium salt and imidazolium salt ionic liquids with a shorter alkyl chain length and higher nucleophilic anion showed better catalytic performance. The effects of reaction temperature, reaction time and degree of vacuum on the reactivity of TBAC catalyst were discussed. Zinc chloride ($ZnCl_2$) was used as co-catalyst with the ionic liquid catalyst. The mixed catalyst showed a synergy effect on the glycerol conversion and GC yield probably due to the acid-base properties of the catalysts.

Key words: Glycerol, Urea, Glycerol Carbonate, Ionic Liquid Catalyst

1. 서 론

21세기 접어들면서 원유 값의 폭등과 지구온난화로 인해 환경 친화적이며 공해 발생이 적은 바이오디젤의 공급이 급증하고 있다. 바이오디젤은 유지의 트리글리세라이드와 메탄올의 에스테르 교환 반응 후 글리세린을 분리하여 제조된다. 현재 바이오디젤은 디젤자동차의 경유에 혼합해서 쓰거나, 100% 순수 연료로 사용되고 있는데 미국 및 유럽연합 등에서는 이미 품질기준이 마련되어 있다. 따라서 바이오디젤 생산 시 부수적으로 생산되는 글리세롤의 경우 생산량 급증에 따른 새로운 용도 마련을 위해 많은 연구가 진행되고 있다[1-3].

글리세롤로부터 합성할 수 있는 글리세롤카보네이트(GC)는 낮은 독성, 생분해성, 높은 끓는점을 가지고 있으며 새롭고 흥미로운 물질로써 화학 산업에서 많은 관심을 받고 있으며[4] 기체 분리막의

새로운 성분물질, 폴리우레탄 폼, 계면 활성제 성분, 비휘발성 활성용매, 코팅제, 페인트, 합성 세제로 연구되어 왔다[5-7]. 저가의 글리세롤카보네이트는 폴리카보네이트와 폴리우레탄 생산의 새로운 중합 원료로도 사용될 수 있을 뿐만 아니라 고가의 글리시돌(glycidol)과 같은 분자물질의 출발물질로 사용이 가능하다[8-10].

이러한 글리세롤카보네이트 합성방법은 글리세롤과 이산화탄소(CO_2) 또는 글리세롤과 일산화탄소, 산소와 함께 고압 촉매 하에서 반응시키는 방법이 알려져 있다[11-14]. 그러나 이 방법들로는 독성을 가지는 반응물을 사용하거나 또는 반응조건이 까다로울 뿐만 아니라 반응성이 매우 낮아서 아직까지 사용하기 어려운 방법들이다.

글리세롤카보네이트의 또 다른 합성 방법은 글리세롤과 에틸렌 카보네이트(EC) 또는 프로펜 카보네이트(PC)와의 전이에스테르화이다. Mouloungui 등[15]은 환상 유기 카보네이트(에틸렌 또는 프로필렌 카보네이트)를 용매로써 유기 카보네이트 또는 카보네이트의 혼합물 존재 하에 bi-carbonated 또는 hydroxylated macroporous resin, 혹은 삼차원 X-/Y-type 제올라이트를 촉매로 사용하여 글리세롤과 반응시킴으로써 글리세롤카보네이트를 제조하는 공정에 대

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: dwpark@pusan.ac.kr

[‡]이 논문은 경희대학교 정석진 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

한 특허를 가지고 있다.

또한 글리세롤과 요소의 카르보닐화반응(carbonylation)에 대한 연구도 많이 이루어지고 있다. 글리세롤과 요소의 반응에서 높은 수율의 글리세롤카보네이트를 얻기 위한 방법으로 금속산화물(metal oxide) 촉매나 유기 금속염(organic metal salts)을 사용하여 글리세롤카보네이트를 합성하는 것이 많이 보고 되어지고 있다[16,17]. 최근의 연구자들은 균형적인 루이스 산-염기(Lewis acid-base)의 존재가 높은 수율로 글리세롤카보네이트를 얻기 위해 중요한 특성이라고 보고하였다[16]. 글리세롤과 요소로부터 글리세롤카보네이트의 합성하는 공정은 반응시 발생하는 암모니아를 이산화탄소와 반응시켜 다시 요소를 생성할 수 있어 순환공정이 가능하기 때문에 완전한 친환경공정이라는 장점이 있다.

한편 근래에 들어서 이온성 액체(ionic liquid)에 대한 관심이 전 세계적으로 고조되고 있다. 이온성 액체는 유기(비금속) 음이온과 유기(금속) 양이온이 결합해 만들어진 염이지만 다른 염들이 보통 800 °C 이상 고온에서 녹는 데 비해 상온에서 액체 상태로 존재한다. 이온성 액체는 물처럼 많은 물질을 녹이는 능력을 가진 것은 물론 휘발성이 없어 유기 용매에서 흔히 나타나는 고약한 냄새에 시달리지 않아도 되며 폭발할 염려도 없고 환경오염도 일으키지 않는다. 기존의 킬랄 촉매는 값이 비싸 뿐 아니라 독성이 강해 광범위하게 사용할 수 없지만 이온성 액체는 이용 목적에 따라 양이온과 음이온의 다양한 조합이 가능하므로 이용 범위도 매우 넓다. 이와 같이 이온성 액체는 비휘발성, 비가연성, 400 °C 까지 액체로서의 안정성, 유기물과 무기물에 대한 높은 용해 능력, 금속에 대한 비배위 결합성, 그리고 높은 전기 전도성 등 독특한 화학적, 물리적, 전기적 특성을 갖고 있는 신개념의 청정 매체이다[18-22]. 또한 이를 촉매로 이용한 반응의 예가 많이 보고되고 있다[23].

저자들은 이전에 발표한 연구에서 여러 가지 에폭시화합물과 이산화탄소의 부가 반응에 의한 5원환 카보네이트의 합성 반응에 이온성 액체를 촉매로 사용하였다[24-26]. 본 연구에서는 글리세롤과 요소로부터 글리세롤카보네이트를 제조하는 반응에 대하여 상업적으로 쉽게 이용이 가능한 이온성 액체를 촉매로 사용하여 이온성 액

체의 구조적인 영향과 반응온도, 반응시간 및 진공도와 같은 여러 가지 반응변수의 영향에 대해서 고찰하였고 조촉매로 사용된 ZnCl_2 의 역할에 대해서 논의하였다.

2. 실험

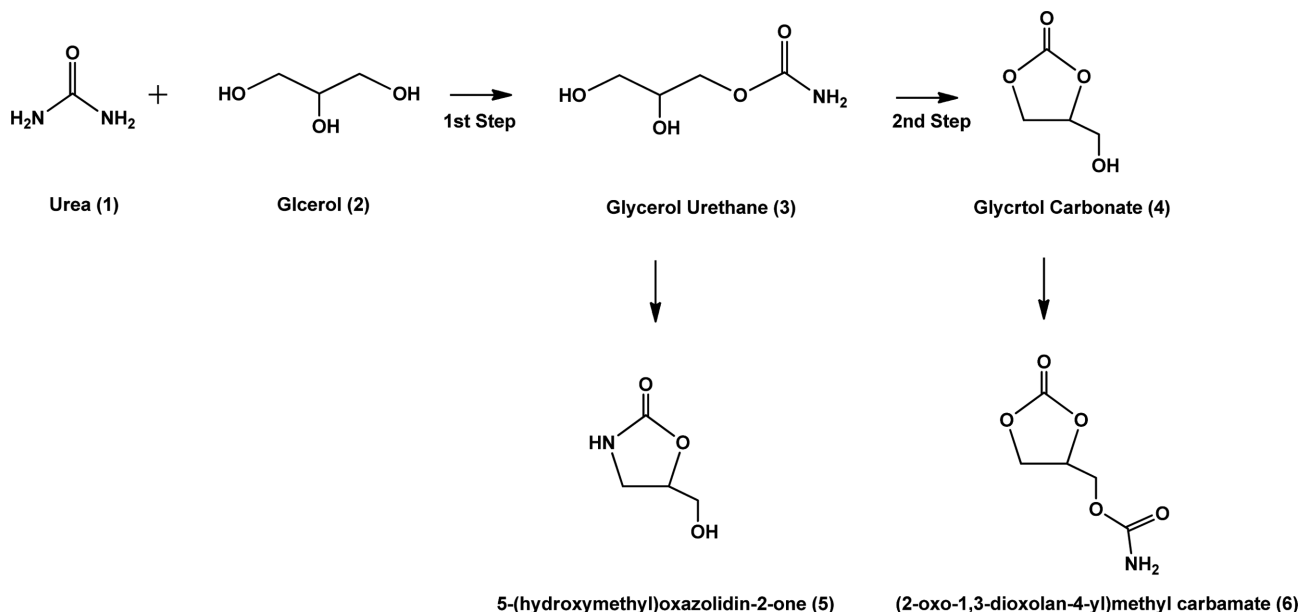
2-1. 시약 및 이온성 액체

본 연구에 사용된 글리세롤, 요소(urea), 글리세롤카보네이트, ZnCl_2 는 Sigma-Aldrich에서 고순도의 시약으로 구매하여 별다른 전처리 없이 사용하였다.

촉매인 이온성 액체로는 4급암모늄염 종류로서 tetrabutylammonium chloride (TBAC), tetrabutylammonium bromide (TBAB), tetrabutylammonium iodide (TBAI), tetraethylammonium chloride (TEAC), tetrahexylammonium chloride (THAC), tetraoctylammonium chloride (TCAC), tetradecylammonium chloride (TDAC)를 사용하였고, 이미다졸염 종류로서 1-butyl-3-methyl imidazolium chloride (BMImCl), 1-butyl-3-methyl imidazolium bromide (BMImBr), 1-butyl-3-methyl imidazolium iodide (BMImI), 1-ethyl-3-methyl imidazolium chloride (EMImCl), 1-hexyl-3-methyl imidazolium chloride (HMImCl)를 사용하였다. 모든 이온성 액체는 Sigma-Aldrich에서 고순도 시약급을 구매하여 그대로 사용하였다.

2-2. 글리세롤과 요소로부터 글리세롤카보네이트의 제조

글리세롤과 요소의 카르보닐화반응(carbonylation)은 주된 부산물인 암모니아를 제거하기 위해 감압 또는 질소를 흘려주는 반회분식 반응 시스템을 구성하였다. 50 mL의 유리 반응기에 50 mmol (3.68 mL)의 글리세롤과 50 mmol (3.03 g)의 요소를 일정량의 촉매와 함께 넣은 다음 원하는 반응온도에 이르면 교반과 함께 반응을 개시한다. 반응이 끝나면 급냉하여 반응 압력을 제거한 다음 생성물을 불꽃이온 검출기(FID)와 HP-INNOWAX capillary 칼럼(propyleneglycol)이 장착된 가스크로마토그래프(HP6890N)를 사용하여 분석하였다. 내부표준법을 사용하여 한계반응물인 글리세롤을 기준으로 전화율과



Scheme 1. Reaction steps for the synthesis of GC from glycerol and urea.

생성물인 글리세롤카보네이트의 수율을 계산하였으며 표준물질로는 테트라에틸렌글리콜(tetraethyleneglycol)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

글리세롤과 요소로부터 글리세롤카보네이트의 합성반응은 Scheme 1에 나타난 바와같이 중간 생성물질인 글리세롤유레탄의 생성과 이로부터 글리세롤카보네이트가 생성되는 두 단계의 경로로 이루어져 있다. 반응이 진행되는 동안 글리세롤유레탄이 생성되는 암모니아 가스와 결합하여 부산물을 형성하기 때문에 암모니아를 원활히 제거를 해야 반응이 잘 진행되는 것으로 알려져 있으며 대표적인 부산물로서는 1-(hydroxylmethyl) oxazolidin-2-one(5), 그리고 (2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl) methyl carbamate(6)이다[16,17,27].

먼저 촉매의 구조적인 영향을 고찰하기 위해 여러가지 할로젠과 길이가 다른 알킬기의 4급암모늄염 촉매와 이미다졸염 촉매를 사용하여 반응실험을 수행하였으며 그 결과를 Table 1과 Table 2에 나타내었다. Table 1에 나타난 음이온의 형태에 따른 영향을 살펴보면 글리세롤의 전하율이 4급암모늄염 촉매의 음이온에 따라 $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ 의 순서로 증가하는 것을 볼 수 있다. 일반적으로 할로젠 음이온의 친핵성은 $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ 의 순서로 증가하므로 본 반응에서도 I^- 가 가장 높은 활성을 나타낸 것으로 판단된다.

Table 2의 이미다졸염 촉매의 경우에도 BMImX 촉매의 음이온의 친핵성이 증가할수록 글리세롤의 전하율과 글리세롤카보네이트의 수율이 증가하고 있어 4급암모늄염 촉매와 같은 경향을 보임을 알 수 있다.

글리세롤과 요소의 카르보닐화반응(carbonylation)에서는 촉매의 산점이 요소의 카르보닐기(carbonyl group)의 활성인자로 작용하게 되고, 염기점이 글리세롤의 수산화기(hydroxyl group)의 활성인자

로 작용하여 글리세롤카보네이트가 생성되므로 균형적인 산-염기점을 가지는 촉매가 글리세롤카보네이트의 합성에 유리한 것으로 보고되었다[16,17,27].

이러한 현상은 이온성 액체 촉매의 알킬기의 길이에 따른 반응성의 영향에서도 관찰된다. Table 1에서 알킬기가 에틸(ethyl)에서 데실(decyl)로 길어질수록 글리세롤의 전하율은 49.2%에서 39.8%로 감소하였다. 이러한 알킬기의 길이에 따른 영향의 결과는 유도효과(inductive effect)로 설명이 가능하다[28]. 알킬기의 길이가 길어질수록 알킬기로부터 전자가 질소원자에게 유도되는 것이 증가하게 되어 질소원자의 전자밀도(electron density)가 증가하게 되므로 상대적으로 알킬기의 길이가 짧을수록 양이온의 질소원자가 더 높은 산성을 가지게 된다. 그러므로 상대적으로 다소 높은 산성을 가지는 양이온이 음이온과 함께 보다 균형적인 산-염기점을 가지므로 반응성이 높아지는 경향을 보인다.

Table 2의 이미다졸염 촉매에서도 알킬기가 짧은 순서대로 글리세롤의 전하율이 hexyl < butyl < ethyl 순으로 증가함을 나타내고 있어 4급 암모늄염 촉매와 같은 현상을 관찰할 수 있다.

또한 글리세롤과 요소로부터 글리세롤카보네이트의 합성에 있어 균형적인 산-염기점의 특성을 보다 구체적으로 고찰하기 위해 강한 루이스 산점을 가지는 ZnCl_2 를 조촉매로 선정하여 TBAI와의 기계적 혼합물을 촉매로 사용하여 140 °C, 진공도 14.7 kPa에서 실험을 수행하였다. Table 1에 나타난 바와 같이 순수한 0.5 mmol TBAI는 글리세롤의 전하율이 51.2%이었고, 0.5 mmol ZnCl_2 자체의 글리세롤의 전하율은 40.3%이었다. 그러나 0.25 mmol TBAI와 0.25 mmol ZnCl_2 를 기계적으로 혼합하여 촉매로 사용하였을 때에는 글리세롤의 전하율이 63.9%로 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 ZnCl_2 의 Zn가 루이스(Lewis) 산점으로 TBAI의 I^- 음이온이 루이스 염기점으로 작용하여 서로 시너지 효과에 의해 촉매활성이 증가한 것으로 판단된다.

Fig. 1은 TBAC 촉매를 사용하여 140 °C, 14.7 kPa에서 반응시간

Table 1. The reactivity of quaternary ammonium halide catalysts

Catalyst	$X_G(\%)$	$S_{GC}(\%)$	$Y_{GC}(\%)$
TBAC	46.0	52.7	24.3
TBAB	48.0	54.1	26.0
TBAI	51.2	64.4	33.0
TEAC	49.2	57.1	28.1
THAC	44.1	55.2	24.4
TOAC	40.4	53.8	21.7
TDAC	39.8	53.0	21.1
ZnCl_2^a	40.3	52.5	21.2
TBAI + ZnCl_2^b	63.9	85.8	54.8

Reaction conditions: Urea = 50 mmol, Glycerol = 50 mmol, Cat. = 0.5 mmol, Temp. = 140 °C, Rxn time = 3 h, Degree of vacuum = 14.7 kPa.

^a ZnCl_2 (0.5 mmol).

^bTBAI (0.25 mmol) + ZnCl_2 (0.25 mmol).

Table 2. The reactivity of imidazolium salt catalysts

Catalyst	$X_G(\%)$	$S_{GC}(\%)$	$Y_{GC}(\%)$
BMImCl	45.8	52.5	24.1
BMImBr	46.8	64.9	30.4
BMImI	50.4	71.5	36.0
EMImCl	47.4	65.5	31.1
HMImCl	42.9	56.3	24.2

Reaction conditions: Urea = 50 mmol, Glycerol = 50 mmol, Cat. = 0.5 mmol, Temp. = 140 °C, Rxn time = 3 h, Degree of vacuum = 14.7 kPa.

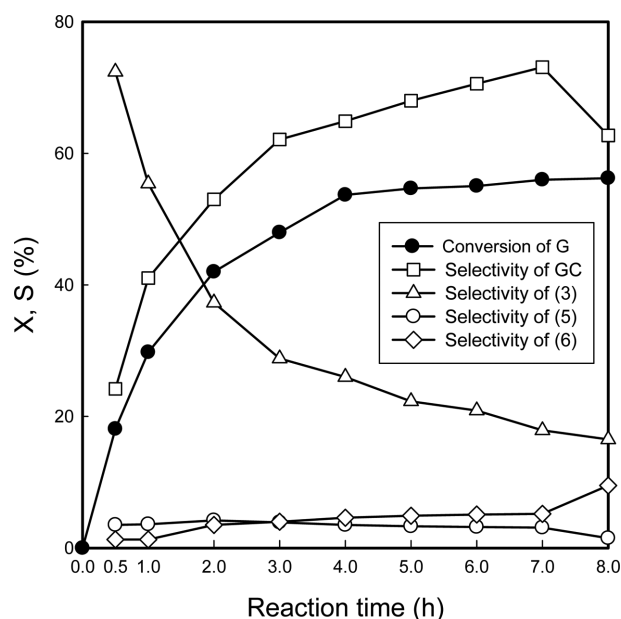


Fig. 1. Effect of reaction time on the synthesis of GC from glycerol and urea. Reaction condition: Glycerol = 50 mmol, Urea = 50 mmol, Cat. = TBAC (0.5 mmol), Temp. = 140 °C, Degree of vacuum = 14.7 kPa.

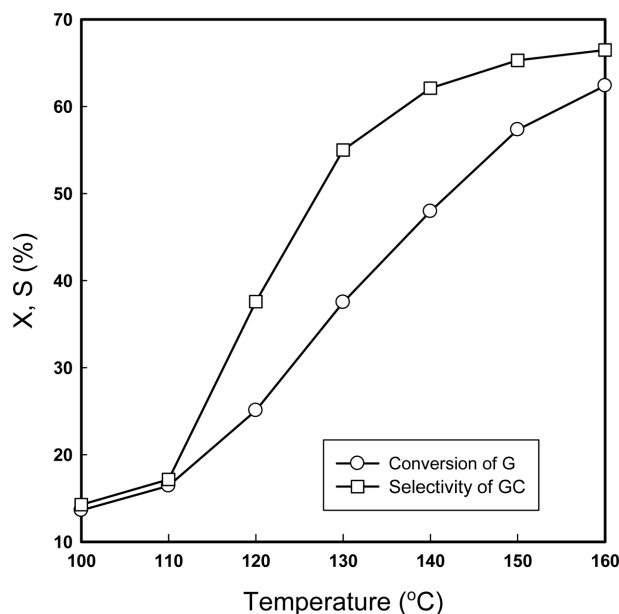


Fig. 2. Effect of reaction temperature on the synthesis of GC from glycerol and urea. Reaction condition: Glycerol = 50 mmol, Urea = 50 mmol, Cat. = TBAC (0.5 mmol), Rxn time = 3 h, Degree of vacuum = 14.7 kPa.

에 따른 글리세롤의 전화율과 글리세롤카보네이트의 선택도를 나타낸다. 반응시간이 0.5시간에서 4시간까지 증가할수록 글리세롤의 전화율이 18.1%에서 53.7%로 증가하였고 이후 일정하게 유지되어 거의 평형에 도달한 것으로 판단된다. 반응시간이 경과함에 따라 중간생성물 (3)의 선택도는 감소하고 글리세롤카보네이트의 선택도는 증가하였다. 그러나 글리세롤카보네이트의 선택도는 7시간 이후에는 다소 감소 하였는데 이는 반응 시간이 길어지면 생성물인 글리세롤카보네이트가 요소와 반응하여 부산물인(2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl) methylcarbamate가 생성되었기 때문인 것으로 판단된다[16,17].

반응온도의 영향을 고찰하기 위해 TBAC 촉매를 사용하여 3시간의 반응시간과 14.7 kPa의 진공 정도를 고정하고 다양한 반응온도에서 반응실험을 수행하여 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 반응온도가 100 °C에서 160 °C로 증가함에 따라 글리세롤의 전화율이 13.6%에서 62.4%로 증가하였다. 이온성 액체 촉매의 가장 큰 장점 중의 하나가 고온에서도 증기압이 낮아 열적안정성이 좋은 용매로 사용된다는 것인데[17], 이 실험에서는 TBAC 이온성 액체가 160 °C에서도 열에 안정적이며 좋은 촉매 성능을 나타냄을 알 수 있다.

글리세롤카보네이트의 합성 반응에 있어 진공도의 변화가 글리세롤의 전화율과 글리세롤카보네이트의 수율에 미치는 영향을 관찰하였다(Table 3). 반응 조건으로 반응기 압력을 대기압에서 14.7 kPa 까지 변화시키면서 실험을 수행하였다. 반응기 압력이 대기압에서 14.7 kPa로 진공 정도를 증가시킬수록 반응 중에 생성되는 암모니아를 효과적으로 제거하여 반응 평형을 반응식에서 오른쪽으로 유도할 뿐만 아니라 생성된 암모니아가 다른 물질과 반응하여 부산물을 생성하는 것을 방지하므로 글리세롤의 전화율이 증가하는 것을 알 수 있다.

또한 상압 상태에서 150 mL/min의 유량으로 질소를 주입하여 생성된 암모니아를 제거하는 조업에서도 감압 상태의 조업과 같이 높은 생성물의 선택도와 수율을 얻는 것으로 보아 이 방법에 의해서도 생

Table 3. The effect of degree of vacuum on the synthesis of GC from glycerol and urea

Degree of vacuum (kPa)	X _G (%)	S _{GC} (%)	Y _{GC} (%)
14.7	46.0	52.7	24.3
27.9	43.3	46.1	19.9
54.3	42.3	37.6	15.9
101.3	25.2	49.8	12.5
N ₂ purge ^a	47.2	55.1	26.0

Reaction conditions: Urea = 50 mmol, Glycerol = 50 mmol, Cat. = TBAC (0.5 mmol), Rxn time = 3 h, Temp. = 140 °C.

^aN₂ purge with a flow rate of 150 mL/min

성되는 암모니아가 효과적으로 제거되어 반응이 오른쪽으로 잘 진행됨을 알 수 있다.

4. 결 론

글리세롤과 요소의 카르보닐화반응에 의한 글리세롤카보네이트의 제조에 대하여 이온성 액체를 촉매로 사용하여 촉매의 구조적인 영향과 반응온도, 반응시간, 진공도와 같은 여러 가지 반응변수가 미치는 영향에 대하여 고찰하였다. 그 결과 4급암모늄염의 알킬기의 길이가 짧을수록 또한 할로젠 음이온의 친핵성이 높을수록 촉매의 활성이 증가하였다. 반응온도, 반응시간, 그리고 진공도가 증가할수록 글리세롤의 전화율과 글리세롤카보네이트의 수율은 증가하였다. 이들 변수의 값이 너무 높을 경우 전화율이 다소 감소하는 경향을 나타내었다. TBAC에 ZnCl₂를 조촉매로 첨가하였을 때 균형적인 산-염기 활성점에 의한 시너지효과로 더 높은 활성을 나타내는 상승 효과가 관찰되었다.

감 사

본 연구는 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년) 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

참고문헌

- Pagliaro, M., Ciriminna, R., Kimura, H., Rossi, M. and Pina, C. D., "From Glycerol to Value-added Products," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 4434-4440(2007).
- Zhang, Y., Zhang, N., Tang, Z. R. and Xu, Y. J., "Identification of Bi₂WO₆ as a Highly Selective Visible-light Photocatalyst Toward Oxidation of Glycerol to Dihydroxyacetone in Water," *Chem. Sci.*, **4**, 1820-1824(2013).
- Behr A., Eilting J., Irawadi K., Leschinski J. and Lindner F., "Improved Utilisation of Renewable Resources: New Important Derivatives of Glycerol," *Green Chem.*, **10**, 13-30(2008).
- Aresta, M., Dibenedetto, A., Nocito, F. and Ferragina, C., "Valorization of Bio-glycerol: New Catalytic Materials for the Synthesis of Glycerol Carbonate Via Glycerolysis of Urea," *J. Catal.*, **268**, 106-114(2009).
- Randall, D. and De, V. R., "Chemical Blowing Agent," E.U. Patent, EP419114(1991).
- Sonnati, M. O., Amigoni, S., Givenchy, E. P. T. D., Darmanin, T., Choulet, O. and Guittard, F., "Glycerol Carbonate as a Versatile

- Building Block for Tomorrow: Synthesis, Reactivity, Properties and Applications," *Green Chem.*, **15**, 283-306(2013).
7. Plasma, V., Caulier, T. and Boulos, N., "Polyglycerol Esters Demonstrate Superior Antifogging Properties for Films," *Plast. Addit. Compd.*, **7**(2), 30-33(2005).
8. Zhou, C. H., Beltramini, J. N., Fan, Y. X. and Lu, G. Q., "Chemoselective Catalytic Conversion of Glycerol as a Biorenewable Source to Valuable Commodity Chemicals," *Chem. Soc. Rev.*, **37**, 527-549(2008).
9. Simao, A. C., Pukleviciene, B. L., Rousseau, C., Tatibouet, A., Cassel, S., Sackus, A., Rauter, A. P. and Rollin, P., "1,2-Glycerol Carbonate: A Versatile Renewable Synthon," *Lett. Org. Chem.*, **3**, 744-748(2006).
10. Clements, J. H., "Reactive Applications of Cyclic Alkylene Carbonates," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, US663-674(2003).
11. Mittelbach, M. and Remschmidt, C., "Biodiesel-The Comprehensive Handbook," Graz, Austria(2004).
12. Teles, J. H., Rieber, N. and Harder, W., "Preparation of Glycerol Carbonate," U.S. Patent, 5359094(1994).
13. Aresta, M., Dibenedetto, A. and Pastore, C., "Direct Carboxylation of Alcohols to Organic Carbonates: Comparison of the Group 5 Element Alkoxides Catalytic Activity: An Insight into the Reaction Mechanism and its Key Steps," *Catal. Today*, **115**, 88-94(2006).
14. Vieville, C., Yoo, J. W., Pelet, S. and Mouloungui, Z., "Synthesis of Glycerol Carbonate by Direct Carbonatation of Glycerol in Supercritical CO₂ in the Presence of Zeolites and ion Exchange Resins," *Catal. Lett.*, **56**, 245-247(1998).
15. Mouloungui, Z., Yoo, J. W., Gachen, C. A. and Gaset, A., "Process for the Preparation of Glycerol Carbonate from Glycerol and a Cyclic Organic Carbonate, Especially Ethylene or Propylene Carbonate," E.U. Patent, EP0739888(1996).
16. Maria, J. C., Avelino, C., Pilar D. F., Sara I., Maria N., Alexandra V. and Patricia, C., "Concepcion Chemicals from biomass: Synthesis of Glycerol Carbonate by Transesterification and Carbonylation with Urea with Hydrotalcite Catalysts. The Role of Acid-base Pairs," *J. Catal.*, **269**, 140-149(2010).
17. Ceri, H., Jose A. L. S., Mohd, H. A. R., Nikolaos, D., Robert, L. J., Albert, F. C., Qian, H., Christopher, J. K., David, W. K. and Graham, J. H., "Synthesis of Glycerol Carbonate from Glycerol and Urea with Gold-based Catalysts," *Dalton Trans.*, **40**, 3927-3937(2011).
18. Sheldon, R., "Catalytic Reactions in Ionic Liquids," *Chem. Commun.*, 2399-2407(2001).
19. Zhao, D. B., Wu, M., Kou, Y. and Min, E. Z., "Ionic Liquids: Applications in Catalysis," *Catal. Today*, **74**, 157-189(2002).
20. Wasserscheid, P. and Keim, W., "Ionic Liquids - New Solutions for Transition Metal Catalysis," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**(21), 3772-3789(2000).
21. Jairton, D., Roberto, F. D. S. and Paulo, A. Z. S., "Ionic Liquid (molten salt) Phase Organometallic Catalysis," *Chem. Rev.*, **102**(10), 3667-3692(2002).
22. Marsh, K. N., Deev, A., Wu, A. C. T., Tran, E. and Klamt, A., "Room Temperature Ionic Liquids as Replacements for Conventional Solvents - a Review," *Korean J. Chem. Eng.*, **19**(3), 357-362(2002).
23. Song, C. E., Shim, W. H., Roh, E. J. and Choi, J. H., "Scandium (III) Triflate Immobilised in Ionic Liquids: a Novel and Recyclable Catalytic System for Friedel-Crafts Alkylation of Aromatic Compounds with Alkenes," *Chem. Commun.*, 1695-1696(2000).
24. Mun, N. Y., Kim, K. H., Park, D. W., Choe, Y. and Kim, I., "Copolymerization of Phenyl Glycidyl Ether with Carbon Dioxide Catalyzed by Ionic Liquids," *Korean J. Chem. Eng.*, **22**, 556-559(2005).
25. Lee, E. H., Cha, S. W., Manju, M. D., Choe, Y., Ahn, J. Y. and Park, D. W., "Cycloaddition of Carbon Dioxide to Epichlorohydrin Using Ionic Liquid as a Catalyst," *Korean J. Chem. Eng.*, **24**(3), 547-550(2007).
26. Manju, M. D., Ahn, J. Y., Lee, M. K., Shim, H. L., Kim, K. H., Kim, I. and Park, D. W., "Moderate Route for the Utilization of CO₂-Microwave Induced Copolymerization with Cyclohexene Oxide using Highly Efficient Double Metal Cyanide Complex Catalysts Based on Zn₃[Co(CN)₆]," *Green Chem.*, **10**(6), 678-684(2008).
27. Peter, B., Heinz, F. and Walter, H., "Carbonates and Polycarbonates from Urea and Alcohol," *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **19**, 718-720(1980).
28. Udaya, S. U., Park, S. W., Park, D. W. and Choi, B. S., "Immobilization of Ionic Liquid on Hybrid MCM-41 System for the Chemical Fixation of Carbon Dioxide on Cyclic Carbonate," *Catal. Commun.*, **9**, 1563-1570(2008).