# Activatied Carbon 에 담지된 Cu 촉매상에서 Oxidative Carbonylation 에 의한 DMC 합성

이금형, 배종욱, 이재성, 이경희
포항공과대학교 화학공학과

# Synthesis of DMC over Cu/Activated Carbon by Oxidative Carbonylation

Kum Hyoung Lee, Jong Wook Bae, Jae Sung Lee, Kyung Hee Lee
Department of Chemical Engineering
Pohang University of Science and Technology

## 서론

DMC(dimethyl carbonate)는 PC 합성의 원료물질로 사용되고 있으며 화학공정상에서 phosgene 과 dimethylsulfate 를 대체할 수 있는 물질로 여겨지고 있다[1-6]. 그리고 높은 산소함량을 가지기 때문에 연료첨가제로도 사용될 수 있다[3]. 기존의 DMC 생산 공정에서는 독성인 phosgene 을 사용하고 반응 중에 발생되는 산성 물질인 HCl 이 장치를 부식시키는 문제 때문에 이에 대한 새로운 대체 방법이 필요하게 되었다. 새로운 합성 방법으로는 $CO_2$ 와 메탄올를 이용하는 방법, 에스테르 교환법, 메탄올의 oxidative carbonylation 등 다양한 방법이 연구되고 있다[1]. 이런 방법들 중 메탄올의 oxidative carbonylation 법이 가장 경제적인 방법으로 여겨 지고 있다[1,5]. 따라서 본 연구에서는 메탄올의 oxidative carbonylation 법을 사용하여 DMC 합성에 관한 연구를 수행하였다. 일반적인 반응식은 다음과 같다.

$$2CH_3OH + 1/2O_2 + CO \longrightarrow (CH_3O)_2CO + H_2O$$

메탄올의 oxidative carbonylation 법에서 homogeneous 촉매는 수율은 높으나 촉매의 deactivation 이 빠른 속도로 일어나므로 촉매를 재생하는 어려움과 분리 문제가 존재한다[4]. 따라서 본 연구에서는 heterogeneous 촉매를 개발하여 이런 문제점을 극복하려 하고 있다. 촉매는 Cu 전구체를 activated carbon 에 담지하여 제조하였고 다양한 Cu 전구체에 따른 반응성 및 촉매의 leaching 여부를 확인하였다.

## 실험

본 반응의 반응물질로 메탄올, CO, air 를 사용하였고 분석은 HP6890 GC 의 FID 를 사용하였다. 촉매는 Cu 전구체를 activated carbon 에 wet impregnation 법으로 담지하였고 다양한 Cu 전구체에 따른 반응성을 비교하였다. Wet impregnation 법에서 용매로는 암모니아수를 사용하였다. 반응은 100ml 용량의 autoclave 를 사용하여 고압 액상반응을 하였다. 촉매는 0.6g 을 사용하였고 반응기에 CO 를 압력이 300psig 가 되도록 채운 후에 air 를 700psig 가 되도록 채웠다. 반응은 120°C에서 실시 하였고, 반응 시간은 각 촉매당 2 시간 단위로 나누어서 8 시간까지 4 번 실험하였다. 반응 중 압력은 1000psig 까지 상승하였다.

## 결과 및 토론

본 연구에 사용된 copper halide 촉매에 따른 반응성을 figure 1 에서 보여주고 있다. CuBr/AC 촉매는 40% conversion 를 보여주고 있으며 선택성은 평균 85%수치에 결과를 나타내었다. 그리고 figure 1 과 figure 2 를 보면은 halide 중 bromide 가 가장 높은 반응성을 나타낸다. 그러나 위의 촉매들은 아래 Table 1 의 결과를 보면은 Cupper halide 촉매는 leaching 이 일어나므로 반응 시 homogeneous 촉매로서의 작용이 상당히 있다고 볼 수 있다. 반응후 DMC 에 대한 선택성은 $NH_4OH$ 용매를 사용하여 제조한 촉매가 $H_2O$ 를 사용했을 때보다 80~90%까지 상승하였다.

Table1. 반응 후에 leaching 된 Cu metal 의 양

| 촉매 | 용매 | 반응전 Cu 함량(%) | 반응후 Cu 함량(%) | leaching(%) |
|---|---|---|---|---|
| 5%$CuCl_2$/AC | $H_2O$ | 4.14 | 2.47 | 40.3 |
| 5%$CuCl_2$/AC | $NH_4OH$ | 5.65 | 3.82 | 32.4 |
| 5%CuCl-NaOH | $NH_4OH$ | 1.52 | 1.42 | 6.5 |
| 5%$Cu(OH)_2$ | $NH_4OH$ | 2.59 | 2.59 | 0 |

촉매는 wet impregnation 법으로 만들어졌으며 촉매 제조시 용매로는 $H_2O$, $NH_4OH$ 를 사용하였다.
Cu 는 activated carbon 5wt%로 담지하려 하였으나 실제 담지량은 이것과 달랐다.
AC : activated carbon
CuCl:NaOH=2:1

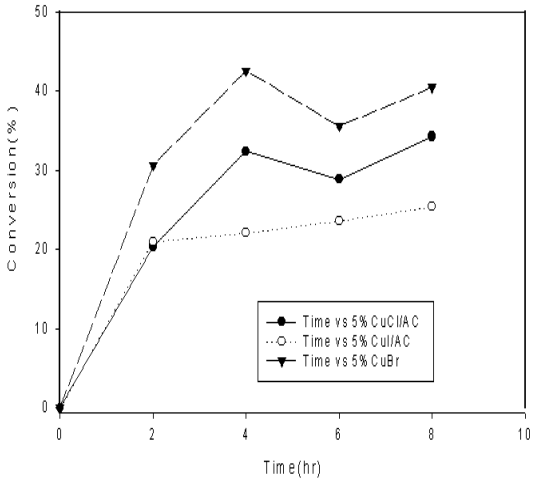


figure 1. Conversion with time over catalysts at 120 °C, $P_{total}$= 700psig, $P_{CO}$=300psig, $P_{air}$=400psig, MeOH=3.8ml

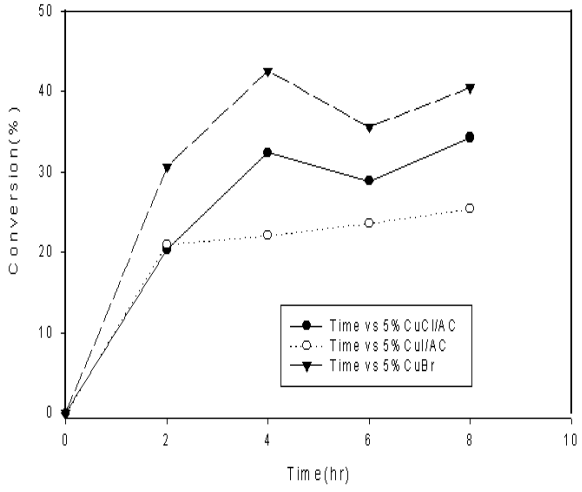


figure 1. Conversion with time over catalysts at 120 °C, $P_{total}$= 700psig, $P_{CO}$=300psig, $P_{air}$=400psig, MeOH=3.8ml

반응 중 일어나는 이런 문제를 해결하기 위하여 $Cu(OH)_2$ 전구체와 $CuCl_2$에 NaOH 가 함께 담지된 촉매를 사용하였다. $Cu(OH)_2$와 CuCl-NaOH 촉매는 반응성 낮지만 80~90%선택성과 함께 Cu 의 leaching 이 발생하지 않는 것을 확인하였다. 그리고 문헌에 보고된 것처럼 halide 존재 유무가 반응에 상당한 영향을 준다는 것은 figure 2 와 figure 6 보면 알 수 있다. Figure 6 은 $Cu(OH)_2$/AC 촉매에 Cl 존재에 따른 반응성을 알아보기 위하여 NaCl 를 첨가하여 반응하였다. Halide 가 있는 촉매의 반응성이 향상되었다는 것을 확인할 수 있었다.

그렇지만 figure 3 과 4 에서 보듯이 halide 양에 따른 반응성에 차이가 별로 크지 않는 것으로 보아 halide 가 일정량 수준 이상이 되면 양에 따른 반응성의 변화는 없을 것이라는 것을 예상 할 수 있다.

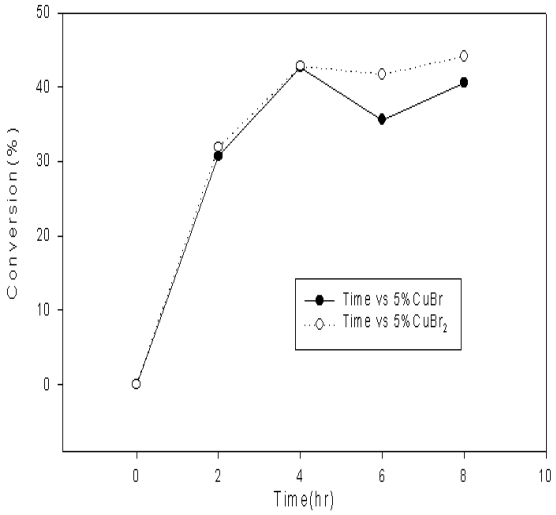


figure 3. Conversion with time over catalysts at 120°C , $P_{total}$= 700psig, $P_{CO}$=300psig, $P_{air}$=400psig, MeOH=3.8ml

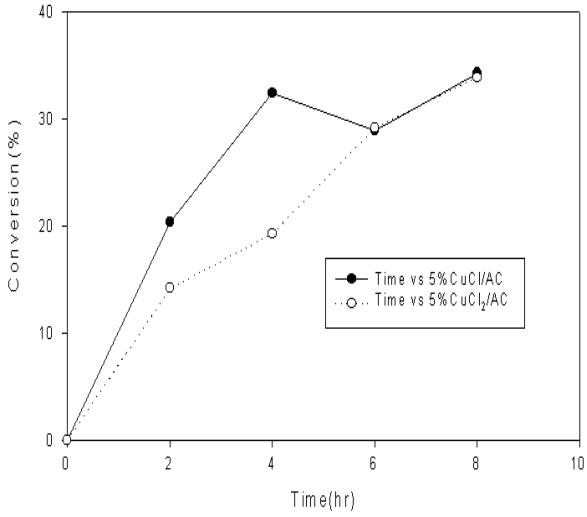


figure 4. Conversion with time over catalysts at 120°C , $P_{total}$= 700psig, $P_{CO}$=300psig, $P_{air}$=400psig, MeOH=3.8ml

Figuer 5는 NaOH 양에 따른 반응성에 차이를 보여준다. NaOH 양이 적을 수록 반응성이 높아지지만 Cu leaching 문제는 더욱 커질 것으로 생각된다.

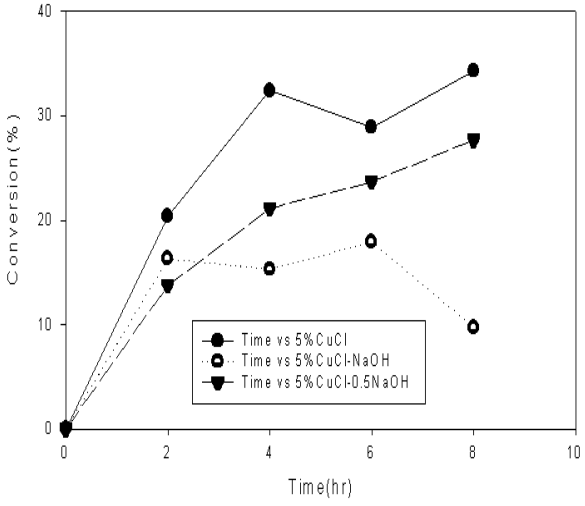


figure 5. Conversion with time over catalysts at 120 °C, $P_{total}$= 700psig, $P_{CO}$=300psig, $P_{air}$=400psig, MeOH=3.8ml

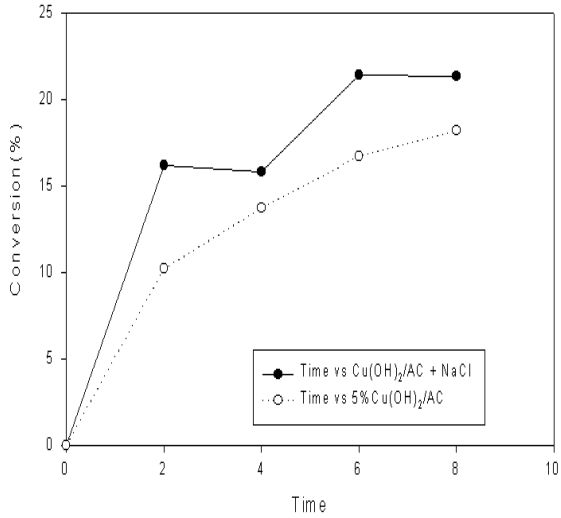


figure 6. Conversion with time over catalysts at 120°C , $P_{total}$= 700psig, $P_{CO}$=300psig, $P_{air}$=400psig, MeOH=3.8ml

## 결론

위 결과로 볼 때 $Cu(OH)_2/AC$ 는 Cl 의 존재가 반응성에 향상에 영향을 준다는 것을 알 수 있었다. $NH_4OH$ 의 용매를 사용하여 촉매를 만들었던 것이 $H_2O$ 사용하여 제조한 것보다 선택성에서 더 높은 결과를 보여 주었으나 halide 의 존재하에서는 여전히 leaching 이 발생함을 확인할 수 있었다.

## reference

1. W. Yabji, Z. Xinqiang, Y. Baoguo, Z. Bingchang, C. Jinsheng, Applied Catalysis A **171** (1998) 255-260.
2. I. Yamanaka, A. Funakawa, K. Otsuka, Chemistry Letter (2002) 448
3. S.T. King, Catalysis Today **33** (1997) 173-182
4. D. Fang, F. Cao, Chemical Engineering Journal **78** (2000) 237-241
5. S. T. King, Journal of Catalysis **161** (1996) 530-538
6. M. Xinbin, Z. Renzhe, X. Genhui, H. Fei, C. Hongfang, Catalysis Today **30** (1996) 201-206