

초임계이산화탄소 내에서 이온성액체를 이용한
Dimethyl Carbonate의 직접 합성

김종원, 임방현, 백상민, 나춘섭¹, 심재진*
영남대학교 공과대학 디스플레이화학공학부, ¹영남대학교 자연과학부
(jjshim@yu.ac.kr*)

Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate from Ionic Liquid
in Supercritical CO₂

Jong-Won Kim, Bang-Hyun Lim, Sang-Min Peak, Chun-Sup Ra¹, and Jae-Jin Shim*
School of Chemical Engineering and Technology Yeungnam University,
¹School of Natural Sciences Yeungnam University
(jjshim@yu.ac.kr*)

서론

Dimethyl Carbonate(이하 DMC)는 유용한 유기합성 중간체로서 알코올, 페놀, 아민 및 아미노알코올 등과 반응할 수 있으며 DMC로 폴리탄산에스테르(PC), 이소시아네이트(isocyanate), 카바메이트(carbamate), 말로네이트(malonate) 등과 같은 많은 화공제품을 합성할 수 있다. 따라서 고성능의 수지, 용매, 염료 중간체, 약물, 방향제, 식품방부제, 윤활유첨가제 등 여러 분야에서 갈수록 광범위하게 응용되고 있고, 1992년부터 유럽에서 DMC는 무독용제로 등록됨에 따라 유기물 정밀합성의 반응과정에 더욱 연구 되고 있다. DMC 합성에 이용되는 기존의 공정은 아래와 같다.

- ① Phosgene Process
 $2\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{NaOH} + \text{COCl}_2 \rightarrow (\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO} + 2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$
- ② Enichem Process(Cu catalysts) - MeOH Oxidation
 $2\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow (\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$
- ③ Ube Process - Methylnitrite Process
 $2\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{NO} + \frac{1}{2} \text{NO}_2 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{ONO} + \text{H}_2\text{O}$
 $2\text{CH}_3\text{ONO} + \text{CO} \rightarrow (\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO} + 2\text{NO}$
- ④ Esterification
 $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow (\text{CH}_2\text{O})_2\text{CO}$
 $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{CO} + 2\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow (\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO} + (\text{CH}_2\text{OH})_2$

Phosgene 공정(①)은 phosgene의 유해성으로 전 공정상에서 상당히 큰 문제점을 유발시켜 왔다. 그래서 Phosgene 대체공정의 일환으로 ②~④번과 같은 공정이 연구되었다. 그리고 이 중 Enichem 공정과 Ube 공정은 이미 상업화가 이루어진 공정이다. 이외에 epoxides, ammonia, alkyl chlorides, trimethyl orthoacetate 또는 tert-amines과 acetylene 등을 매개로 한 coupling 반응에 의하여 CO₂와 메탄올로부터 DMC를 제조하는 공정들이 다수 보고되어 있다[1].

기존의 Phosgene 대체공정은 다단계 공정이거나 유해물질인 CO를 사용하기 때문에

메탄올과 CO₂를 이용한 직접합성법(1)에 대한 관심이 집중되고 있다. 직접합성법은 공정이 간단하고 phosgene과 같은 맹독성 물질을 사용하지 않는 친환경적인 공정으로 그 의의가 매우 크다[2].



DMC 직접합성은 열역학적 평형의 제약을 강하게 받는 가역공정이다. 그래서 DMC의 수율이 낮을 것으로 예측된다. 본 연구팀에서는 합성에서 생성되는 수분을 제거함으로써 수율을 증대시키기 위하여 이온성액체를 사용하는 DMC 직접합성연구를 수행하였다.

이온성액체는 양이온과 음이온으로 이루어져 있는 “ionic salts (molten salts)”이다. 소금과 같이 양이온과 비금속 음이온으로 이루어진 이온성 염화화합물이 통상 800°C 이상의 고온에서 녹는 것과는 달리 100°C 이하의 온도에서 액체로 존재하는 이온성 염을 이온성액체라고 하며 특히, 상온에서 액체로 존재하는 이온성액체를 상온 이온성액체 (room temperature ionic liquid, RTIL)라고 한다.

이온성액체는 비휘발성, 무독성, 비가연성이며 우수한 열적 안정성, 이온 전도도를 지니고 있을 뿐 아니라 극성이 커서 무기 및 유기 금속 화합물을 잘 용해시키며 넓은 온도 범위에서 액체로 존재하는 독특한 특성을 갖고 있어 촉매, 분리, 전기화학 등 광범위한 화학분야에 응용될 수 있다[3].

실험방법

실험에 사용한 시약은 메탄올 99.8% (Sigma-Aldrich), 고순도 CO₂ 99.995% (한국산업가스), 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([bmim][PF₆]) 98%, 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([bmim][BF₄]) 98% (C-Tri)이다. 본 실험에 사용한 장치는 Fig. 1에 도시하였다. 반응기는 20 ml 용량의 stainless steel 재질의 variable volume view cell이다.

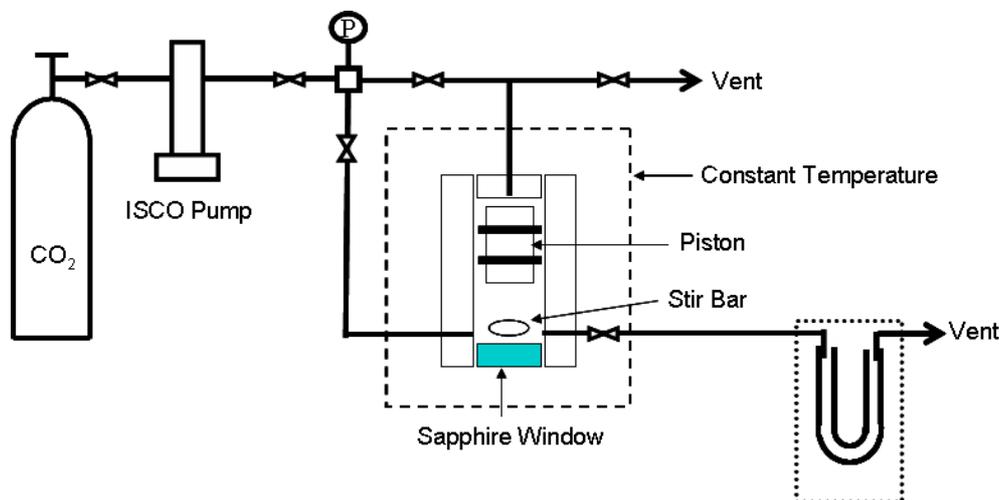


Figure 1. Scheme of experimental apparatus.

실험방법은 우선 이온성액체 내 수분을 제거하기 위해 100°C로 가열하면서 6시간 동안 vacuum을 걸어주었다. 그리고 cell에 CO₂를 넣어 piston에 있는 고무 O-ring이 충분히 swelling이 일어나 반응물이 cell 뒤쪽에 이동하는 것을 막아 준다. 그 뒤 CO₂를 빼낸 다음

cell 앞쪽에 반응물, 촉매, CO₂를 넣고, 교반하면서 반응 온도까지 온도를 올려 준다. 반응 온도에 도달하면 그 때부터 반응이 시작된 것으로 하고 일정 반응시간 후 sample을 채취한다. 기상 sample은 압력을 유지한 상태에서 앞쪽 valve를 통해 cold trap으로 서서히 흘러 보낸 뒤 받은 sample을 IR과 GC를 이용하여 분석한다. Capillary column (30 m X 0.32 mm ID-BP1 0.25 μ m)과 FID를 사용하여 생성물의 정성분석을 수행한다. 액상 sample은 압력을 제거한 상태에서 solvent로 wash한 후 IR로 분석한다.

실험결과

실험에서 수율계산은 기상의 경우 GC를 이용하여 DMC에 대한 calibration curve를 토대로 계산하였고, 액상은 이온성액체와 생성물간의 분리가 어려우므로 IR에서 나온 DMC peak의 면적을 토대로 추측을 하였다. 하지만 향후 액상에서 이온성액체와 생성물에 대한 분리를 중점적으로 연구하여 생성물의 수율을 보장할 것이다.

Fig. 2는 촉매의 양에 따른 DMC 수율의 변화를 나타낸 것으로서 반응 조건은 100 bar, 110 °C, 4시간이다. 사용한 반응물은 [bmim][PF₆] 0.0028 mol, 메탄올 0.025 mol, CO₂ 0.182 mol이고, 촉매는 K₂CO₃이다. 이 그림에서 촉매가 많을수록 DMC생성이 선형적으로 증가함을 알 수 있다.

동일한 반응 조건에서 온도만 160 °C로 올려 DMC 합성을 수행하였더니 DMC 합성이 이루어지지 않았다. 그래서 온도를 110 °C로 유지한 상태에서 다른 조건을 변화시켜 실험을 수행하여 보았다. 촉매종류의 변화에 대한 DMC 수율은 Fig. 3과 같이 나타났는데 이 때 KI와 K₂CO₃를 혼합한 촉매는 질량비가 각각 1 : 1이다. 100 bar, 110 °C조건에서 촉매는 K₂CO₃를 단독으로 사용한 경우가 가장 유리하다는 것을 알 수 있었다.

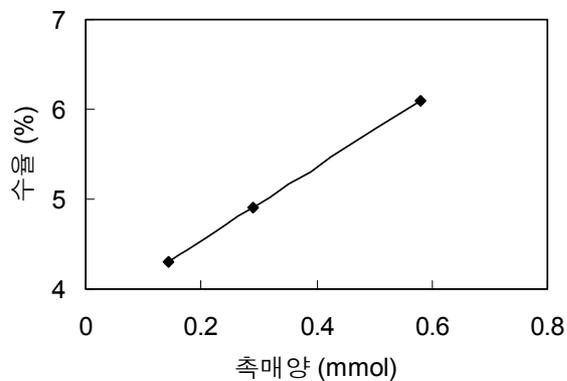


Figure 2. 촉매(K₂CO₃)의 양에 따른 DMC 수율 변화

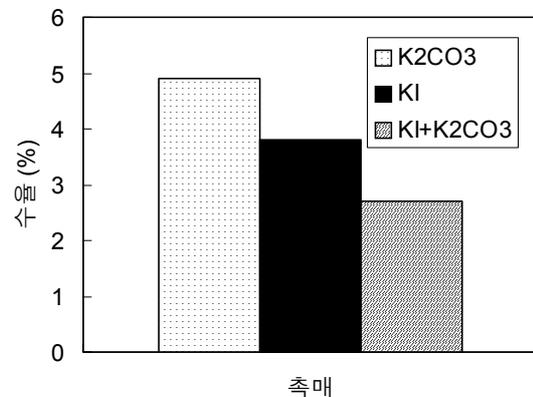


Figure 3. 촉매의 종류에 따른 DMC 수율 비교

이온성액체를 [bmim][BF₄]로 바꾸어 실험을 수행하였다. 100 bar, 110 °C에서는 DMC 합성이 이루어지지 않았다. 압력을 고정시키고 160 °C로 온도를 올린 반응 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 반응 조건은 100 bar, 160 °C, 4시간이었고, 반응물로서 총 촉매량은 0.5 mmol, 메탄올 0.025 mol, [bmim][BF₄] 0.0035 mol을 사용하였다. Fig. 4에서 KI와 K₂CO₃를 혼합한 촉매는 질량비는 각각 1 : 1로써 촉매를 K₂CO₃를 사용하였을 때 가장 DMC 수율이 높다는 것을 알 수 있었다.

그러나 110 °C, 120 °C에서는 촉매를 K₂CO₃로 사용한 경우 DMC 합성이 이루어지지 않음이 관찰되었다. 오히려 160 °C에서 가장 낮은 DMC 수율을 보인 KI를 촉매로 사용하였을 때 DMC가 합성된 것을 알 수 있었다. KI를 촉매로 사용한 경우 온도에 따른 DMC 수율

을 Fig. 5에 나타내었다. 이때의 실험조건은 KI는 0.5 mmol, 메탄올 0.025 mol, [bmim][BF₄] 0.0035 mol이었고, 100 bar에서 4시간 동안 반응시킨 것이다.

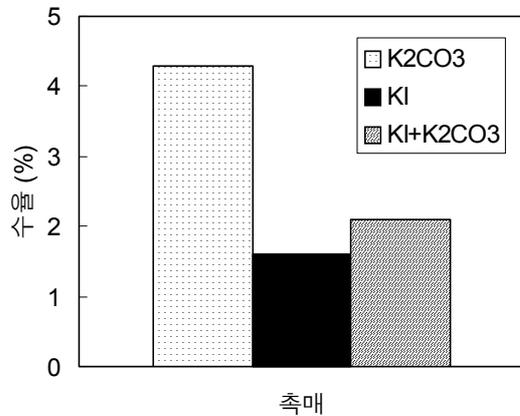


Figure 4. 촉매의 종류에 따른 DMC 수율 비교

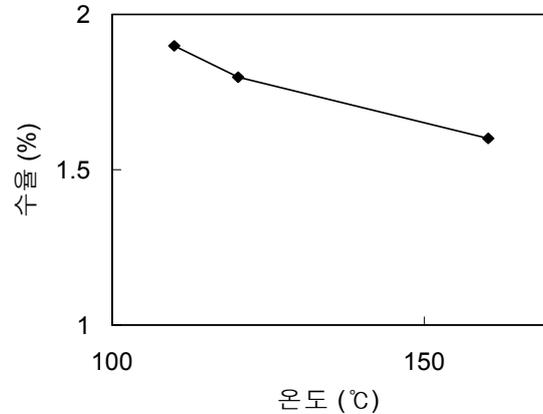


Figure 5. 온도에 따른 DMC 수율 변화

고찰

100 bar에서 110 °C와 160 °C에 대한 DATA를 비교해 본 결과 [bmim][BF₄]가 160 °C에서 [bmim][PF₆]는 110 °C에서 DMC 합성에 유리함을 추측할 수 있었다. 그리고 160 °C에서 [bmim][BF₄]를 사용하였을 때 온도와 압력 조건 외에도 각 성분들의 양이 DMC 합성에 영향을 미침을 알 수 있었다. 즉, IL : 메탄올 : 촉매의 질량비가 1 : 1 : 0.1 인 조건에서 DMC 합성이 잘 되었다. 대략적인 DMC 수율을 살펴보면 이온성액체 [bmim][PF₆]가 [bmim][BF₄]보다 DMC 합성에 유리함을 알 수 있었다.

하지만 DMC 수율이 액상을 정량적으로 분석한 결과가 아니기 때문에 오차가 크다. 그래서 앞서 말한 것처럼 액상분석을 더욱 정밀하게 하여 수율의 오차를 줄여 DMC 합성에 유리한 조건을 찾아야 한다. 본 연구팀은 액상분석을 위해 다양한 방법을 검토 중이다. 그 중 이온성액체와 유기물, 초임계이산화탄소내의 상평형 DATA로부터 DMC와 이온성액체를 분리할 수 있는 방법을 검토하고 있고, 이 방법 외에 이온성액체와 DMC가 섞여있는 액상을 별도의 분리 과정 없이 분석할 수 있는 방법을 모색 중이다.

참고문헌

1. Pacheco, M. A. and Marshall, C. L. : "Review of dimethyl carbonate manufacture and its characteristics as a fuel additive", *Energy & Fuels*, **11**(1), 2-29(1997).
2. Pietro Tundo and Maurizio Selva : "The Chemistry of Dimethyl Carbonate", *Acc. Chem. Res.* **35**(9), 706-716(2002).
3. 윤영상, 조철웅, 원성욱, 최순범, 전유철, 한민희 : "이온성 액체의 대한 고찰 및 연구 동향", *DICER TechInfo Part I*, **4**(2), 120-137(2005).