

초임계이산화탄소 내에서 이온성액체를 이용한 Dimethyl Carbonate 합성 (2)

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

Synthesis of Dimethyl Carbonate from Ionic Liquid in Supercritical CO₂ (2)

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

서론

최근 수년 동안 기상이변으로 인한 여러 가지 재난이 세계 도처에서 일어나고 있다. 지구온난화에 의한 기후변화가 너무나 급속하게 진행되어 이로 인한 환경문제는 전 세계적으로 심각한 문제가 되었다. 이에 1992년 6월 브라질 리우에서 CO₂를 비롯한 온실가스의 방출을 제한하여 지구온난화를 방지하고자 기후변화협약에 대한 의정서를 만들었다. 이후 전 세계적으로 CO₂에 대하여 관심을 갖게 되었고 거의 동시에 CO₂ 저감 및 이용 기술에 대한 연구가 수행되고 있다[1]. 지구 온난화의 대표물질인 CO₂를 반응물로 사용하여 Dimethyl carbonate(이하 DMC)를 합성하는 본 연구는 환경친화적인 기술로 그 의의가 매우 크다.

DMC는 유용한 유기합성 중간체로서 메틸기와 카보닐기의 도입에 사용되는 시약으로 알코올, 페놀, 아민 및 아미노알코올 등과 반응할 수 있다. 또한 DMC로 폴리탄산에스테르(PC), 이소시아네이트(isocyanate), 카바메이트(carbamate), 말로네이트(malonate) 등과 같은 많은 화공제품을 합성할 수 있다.

DMC 합성에 이용되는 기존의 공정을 살펴보면

- 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 DMC를 처음 합성한 방법이지만 phosgene의 유해성으로 전 공정상에서 상당히 큰 문제점을 유발시켜 왔다. 그래서 Phosgene 대체공정으로 ②~④번과 같은

공정이 연구되었다. 그리고 이 중 Enichem 공정과 Ube 공정은 이미 상업화가 이루어진 공정이다. 하지만 이 공정들 역시 유독물질인 CO를 사용하는 문제점이 있다. 이외 epoxides, ammonia, alkyl chlorides, trimethyl orthoacetate 또는 tert-amines과 acetylene 등을 매개로 한 coupling 반응에 의하여 DMC를 제조하는 공정들이 다수 보고되어 있다[2].



유독물질인 CO를 사용하지 않고 무해한 CO₂를 사용하여 DMC를 합성하는 방법으로 Methanol을 이용하여 DMC 직접합성법이 있다(1). DMC 직접합성법은 공정이 간단하고 phosgene과 같은 맹독성 물질을 사용하지 않는 친환경적인 공정이지만 열역학적 평형의 제약을 강하게 받는 가역공정으로 DMC수율이 최대 5%이하로 극히 낮았다[3]. 그래서 본 연구팀은 Methanol 대신 다른 유기화합물A을 사용하여 DMC 합성에 대해 연구하였다.

이온성액체는 양이온과 음이온으로 이루어져 있는 “ionic salts (molten salts)” 로 소금과 같이 양이온과 비금속 음이온으로 이루어진 이온성 염화화합물이 통상 800℃ 이상의 고온에서 녹는 것과는 달리 100℃ 이하의 온도에서 액체로 존재한다. 특히, 상온에서 액체로 존재하는 이온성액체를 상온 이온성액체(room temperature ionic liquid, RTIL)라고 한다. 이온성액체는 비휘발성, 무독성, 비가연성의 성질을 지니며 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 있다[4].

실험재료 및 방법

실험에 사용한 시약은 고순도 CO₂ 99.995% (한국산업가스), 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([bmim][BF₄]) 98% (C-Tri), Iodomethane 99.5% (Aldrich), 유기화합물A 가 있다. 본 실험에 사용한 장치는 Fig. 1에 나타내었다. 주요 부분인 반응기는 20 ml 용량의 stainless steel 재질의 variable volume view cell로서 반응이 진행되는 동안 일정한 압력을 유지할 수 있다.

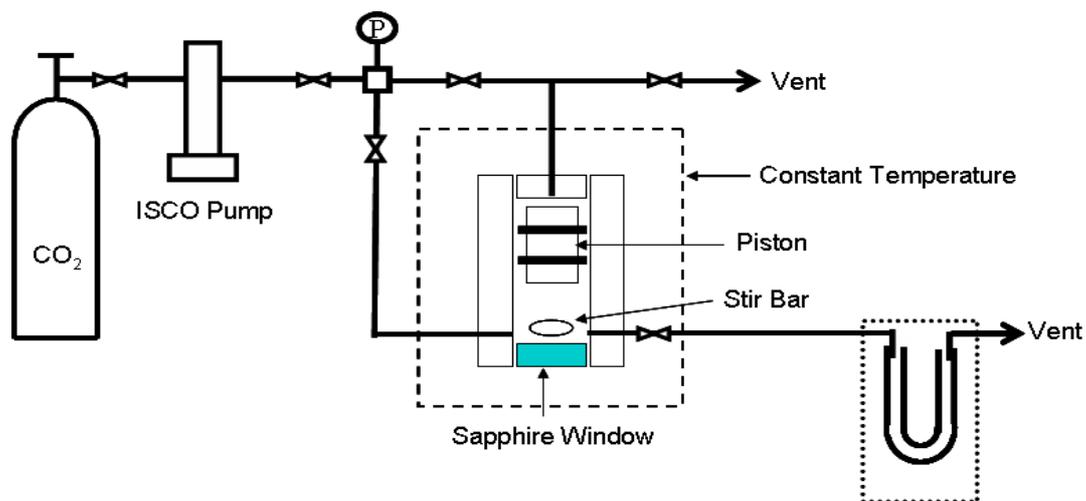


Figure 1. Scheme of experimental apparatus.

우선 cell내에 반응물과 촉매를 cell에 넣고 원하는 양의 CO_2 를 cell 앞쪽에 채운 후 교반하면서 가열한다. 100°C , 100 bar로 유지한 상태에서 4시간 동안 반응시킨다. 반응이 종료되면 cell을 급냉시킨다. Cell의 온도가 떨어지면 DMA가 들어있는 cold trap으로 서서히 vent 시킨다. 이 때 받은 기상 sample을 GC를 사용하여 분석하였고, cell에 남은 액상 sample은 기상을 모두 vent 시킨 후 앞부분의 window를 열어 sampling하여 NMR을 사용하여 분석한다. 사용한 GC detector는 TCD이며, Carbowax 20M이 충전된 column이 분석에 사용된다.

결과 및 토론

실험에서 얻은 DMC의 수율을 계산하기 위하여 GC로 분석한 기상 sample과 NMR로 분석한 액상의 sample 양을 합하였다. 본 연구에서의 DMC 합성은 유기화합물A가 CO_2 를 공격한 후, Iodomethane이 합성된 물질을 공격하여 DMC를 만드는 것으로 생각된다.

촉매의 양에 따른 DMC 수율을 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 이 때 반응물로는 유기화합물A (1.8 mmol), CH_3I (1.8 mmol), CO_2 (220mmol), [bmim][BF₄] (1.5 mmol)을 사용하였다. 촉매의 양이 0.5 mmol 이하일 때 DMC 수율이 급격히 증가하다가 0.5 mmol 이상이 되면 거의 일정해 지는 것을 알 수 있다.

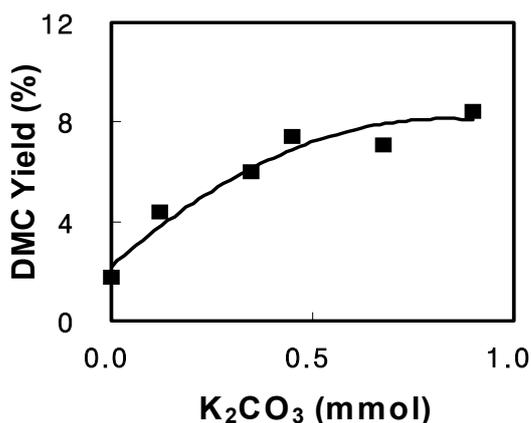


Figure 2. 촉매의 양에 따른 DMC 수율변화

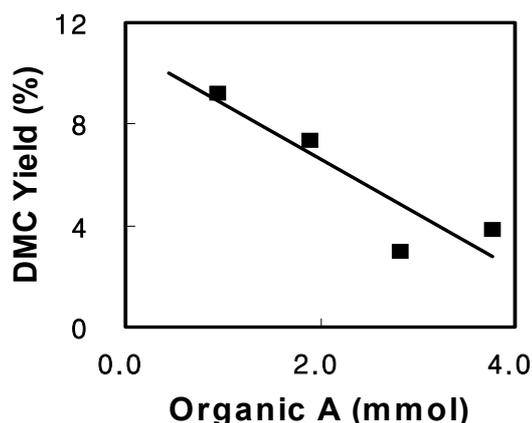


Figure 3. 반응물에 따른 DMC 수율변화

유기화합물A의 양을 변화시켜 DMC 합성을 수행하여 보았다.(Fig. 3) 이 때 반응물로 CH_3I (1.8 mmol), CO_2 (220 mmol), [bmim][BF₄] (1.5 mmol), K_2CO_3 (0.45 mmol)을 사용하였다. 유기화합물A의 양이 증가하면 오히려 DMC의 수율이 감소하는 거동을 보였다. DMC 수율이 감소하는 것은 반응물이 몰비가 달라져 다른 부산물이 생성되었을 것으로 생각된다.

이온성액체의 양에 따른 DMC 수율의 변화에 대하여 Fig. 4에 나타내었다. 이 때 반응물로 유기화합물A (1.8 mmol), CH_3I (1.8 mmol), CO_2 (220 mmol), K_2CO_3 (0.45 mmol)을 사용하였다. 이온성액체의 양이 증가할수록 선형적으로 증가하는 경향을 보였다. Fig. 2와 비교하면 촉매(K_2CO_3)가 없어도 DMC가 합성되지만 이온성액체가 없으면 DMC 합성이 이루어지지 않았음을 알 수 있는데 이는 이온성액체의 극성이 유기화합물A를 이온화시키는데 촉매보다 더 큰 역할을 하기 때문일 것이다.

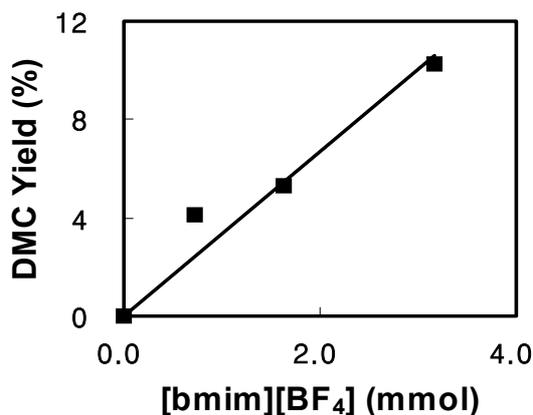


Figure 4. Ionic liquid 양에 따른 DMC 수율변화

유기화합물A를 사용하여 실험을 수행한 결과 DMC 수율이 7 ~ 10 % 정도의 수율이 나타나는 것을 확인하였다. 이는 기존의 메탄올을 사용하여 실험한 결과 (6 % 미만)보다 60% 향상된 것이다.

앞으로 다른 이온성액체와 비교하고 반응조건을 변화시킨 결과를 보충하고, 우리 연구팀이 제시한 반응메카니즘을 확인하여 추가할 계획이다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구사업(R01-2003-000-10300-0)과 산업자원부 지방기술혁신사업(RTI04-01-04)의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. 이규완 : “기후변화협약에 대처한 기술적 대응”, *화학공학의 이론과 응용*, 4(2), 1749 (1998).
2. 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).
3. CAI Qing-Hai, ZHANG Li, SHAN Yong-Kui, HE Ming-Yuan : “Promotion of Ionic Liquid to Dimethyl Carbonate Synthesis from Methanol and Carbon Dioxide”, *Chinese journal of Chemistry*, 22, 422-424 (2004)
4. 윤영상, 조철웅, 원성욱, 최순범, 전유철, 한민희 : “이온성 액체에 대한 고찰 및 연구동향,” *DICER TechInfo Part I*, 4(2), 120-137 (2005).