

초임계 CO₂ 상에서의 고리형 카보네이트의 합성

유진이, 전준호, 성언경, 이윤배

순천향대학교 나노화학공학과

j19i84n@hanmail.net, joonho81@hanmail.net,

vava7431@naver.com, ybchem@sch.ac.kr

Synthesis of Cyclic Carbonates under Supercritical Carbon Dioxide

Jin-Yi Yoo, Joon-Ho Jun, Un-Gyung Sung, Yoon-Bae Lee

Dept. of Nano Chemical Engineering

Soonchunhyang university

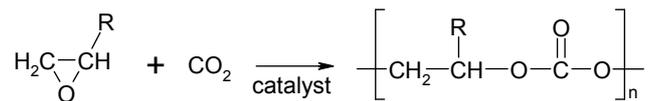
요 약

지구 온난화를 일으키는 온실 가스 중의 하나인 이산화탄소(CO₂)를 Epoxide와 Tetrabutylammonium bromide를 촉매로 하여 합성하여, 초임계 CO₂ 상태(Tc=31.06°C, Pc=7.38MPa)에서 반응하여 그에 따른 수율을 측정하고 초임계하에서는 현저한 수율의 증가를 확인하였다.

1. 서론

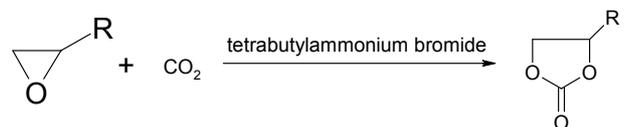
요즘은 예측하기 어려운 이상기후가 나타나고 있고, 이러한 이변은 장소와 때를 가리지 않고 일어나고 있다. 이러한 이변의 원인은 산업화에 의한 무절제한 화석 연료의 사용으로 인한 이산화탄소의 증가로 결론지어져 있다. 그 결과 지구 온난화는 점점 더 심해져 빙하해빙으로 인하여 해수면은 상승하고, 지구의 기온은 더욱 올라가고 있다. 지구 온난화의 주범인 이산화탄소를 감소시키기 위하여 각국에서 이산화탄소 배출량을 줄이는 방법과 동시에 이산화탄소를 유용한 자원으로 활용하려고 많은 노력을 기울이고 있는 실정이다.(1) 그에 관한 방법 중, 이산화탄소를 이용하여 여러 가지 고리형 카보네이트를 합성할 수 있다.(2-6)

일반적으로 이산화탄소와 반응성이 좋은 에폭시드를 촉매와 함께 합성하여 Poly(alkylene carbonate)(PAC)를 합성하는 법은 일본의 이누우에에 의하여 촉발되었고, 지금도 활발히 연구 중이다.(Scheme 1)(7-15)



Scheme 1. Synthesis of Poly(alkylene carbonate)

본 연구실에서는 여러 가지 PAC를 합성하였고, 이와 같은 합성을 통해 이산화탄소의 초임계 상태에서의 수율 변화량을 함께 측정하였다.(16-20) 이산화탄소와 propylene oxide(PO), styrene oxide(SO)를 이용하여 합성하고, 온도에 따른 수율을 측정하였다.(Scheme 2)



Scheme 2. Synthesis of Cyclic Carbonate

초임계 이산화탄소는 Tc = 31.06°C, Pc = 7.38MPa의 상태로 이 상태에서는 액체와 기체의 두 상이 동시

에 존재하게 되며, 수율은 순간적으로 증가하게 된다. 이를 온도와 압력에 따라 실험하여 수율을 측정하였다.

이러한 조건하에서 PC, BC, SC, 4-CMEC를 합성할 수 있었다.(Fig.1)(21)

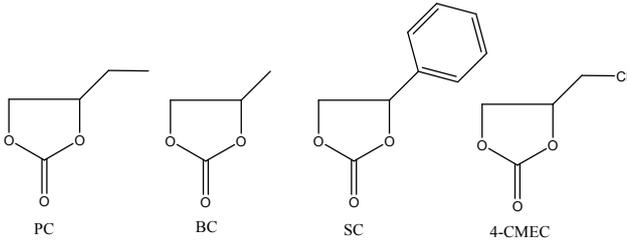


Fig.1 합성한 cyclic carbonates

2. 실험

2.1 시약 및 기구

본 연구에서 합성에 사용된 propylene oxide(PO)와 styrene oxide(SO)는 Aldrich 사의 것을 CaH₂상에서 증류하여 사용하였다. 촉매로 사용된 Tetrabutylammonium bromide((Bu)₄NBr), 99%는 Aldrich사의 것을 정제하지 않고 사용하였다. Hydrochloride acid(HCl), 무수 Magnesium sulfate(MgSO₄)와 Methylene chloride(MC)는 덕산약품공업주식회사에서 구입하여 사용하였다. 99.99%+의 고순도 이산화탄소는 서진 특수가스에서 특별 주문한 것을 사용하였고, 고압반응기는 Parr사의 Medium Pressure Reactor를 이용하였다.

2.2 PO의 합성

500mL의 반응기에 PO 30 mL(0.43mol), (Bu)₄NBr 3g, MC 100 mL를 넣어준다. 이 때 촉매는 수분과의 접촉을 방지하기 위해 실험 전에 충분히 질소분위기하에서 수분과의 접촉을 방지한다. 밀봉된 반응기 내에 이산화탄소를 600 psi로 충전시키고 약 10분 동안 교반시키며 이산화탄소가 용액 속으로 들어가게 하였다. 이를 압력이 변화되지 않을 때까지 3번 정도 반복하였다. 반응기의 온도를 온도별로 70~130 °C로 설정하고 각각 12시간 이상을 반응시켰다. 이 때 반응기내의 압력은 900~1650 psi 정도 사이를 유지하였다.

반응이 완결되면 반응기를 상온까지 냉각시키고, 미반응 이산화탄소를 서서히 배출시켜준다. 생성물을 MC에 녹여 회수한 후 촉매를 여과하여 제거하고, 남아있는 촉매는 0.1 M HCl로 녹여서 제거하였

다. 반응물이 있는 MC 층을 포화 NaHCO₃로 세척시킨 후 무수 MgSO₄를 넣어 남아있는 수분을 제거하였다. 감압 증류하여 MC를 제거하여 합성물을 회수하였다. 이를 다시 vacuum 증류하여 순수한 PC를 얻어낸 후, 수율을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

이 반응은 이산화탄소의 초임계 상태일 경우와 그렇지 않을 경우의 수율 차이를 확인하기 위하여 온도별로 진행되었다. 온도는 70~130°C를 설정하고 10°C마다 그에 따른 수율을 측정하였다. 온도가 100°C보다 낮은 경우에는, 아직 완전 이산화탄소의 초임계 상태(T_c=31.06°C, P_c=7.38MPa)의 안정상태가 되지 않기 때문에 수율이 30%내외로 적은 반면에, 110°C부터는 수율이 70% 이상으로 증가되는 것을 확인할 수 있었다.(Fig. 1, 2)

이는 초임계 유체에서는 용질 주위의 국부 밀도가 일괄 밀도보다 훨씬 높아서, 용매 주위의 분자 수는 임계 압력 주위에서 상당히 변화한다. 그리하여 초임계 상태 이상으로 압축되면 용해능력이 향상되어 수율이 높아진 것으로 생각된다.

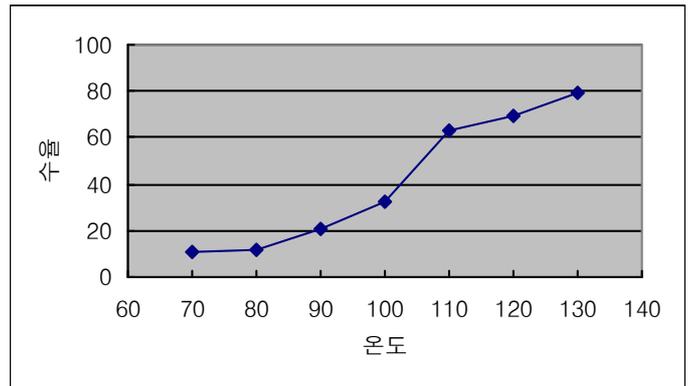


Figure 1. Yields of PC depending on the temperature.

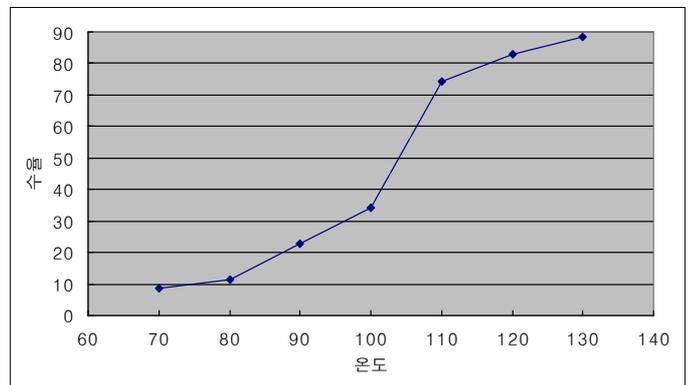


Figure 2. Yields of BC depending on the temperature.

4. 결론

본 연구에서는 초임계 이산화탄소 상태에서 cyclic carbonates의 합성을 위하여 PO와 BO를 온도별(70~130°C)에 따라 수율을 측정하였다. 초임계상(Tc = 31.06°C, Pc = 7.38MPa)에서는 수율이 월등히 높아짐을 확인하였다.(Fig. 1)(Fig. 2)

감사의 글

본 논문 준비에 도움을 준 순천향대학교 나노화학공학과 손정협, 송희엽, 유영민에게 감사를 드립니다.

참고문헌

- [1] J. W. Park and S. M. Lee, *Chemical Industry & Tech*, **11**, 2(1993).
- [2] M. Aresta and G. Forti, "Carbon Dioxide as a Source of Carbon", Reidel, Dordrecht(1986).
- [3] M. Super, K. Parks, E. Beckman, "Carbon Dioxide chemistry", J. Paul and C. M. Pradier, Cambridge, London(1994).
- [4] B. Eliason, "Carbon Dioxide Chemistry" ed. J. Paul and C. M. Pradier, p5, Atheneum press(1994).
- [5] S. Inoue, H. Koinuma, T. Tsuruta, *Polym. Lett*, **7**, 287(1969).
- [6] Y. B. Lee, M. J. Cannarsa, ARCO Chemical CO., Internal Report(1989).
- [7] 이윤배, 순천향대학교논문집 16, 999-1002(1993).
- [8] 이윤배, *Polymer(Korea)*, **19** 35-39(1995).
- [9] 이윤배, 최정현, *공업화학*, **7**권, 813-822(1996).
- [10] 이윤배, 김선길, 신상철, *J.Korean Ind. Eng. Chem.*, **11** 195-198(2000).
- [11] 이윤배 순천향 산업기술연구소논문집 10 379-382(2004).
- [12] 이윤배, 한국산화기술학회논문지 5 480-483 (2004).
- [13] 이윤배, 신상철, 신재식, 한국산화기술학회논문지 6 521-525(2005).
- [14] 이윤배, 유진이, 신은정, 구대철, 한국산화기술학회추계학술발표논문집 569-571(2006).
- [15] S. Inoue, H. Koinuma, and T. Tsuruta, *Poly Lett*, **7**, 287(1969).
- [16] 이윤배, 최정현, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **7**, 813(1996).
- [17] 이윤배, 김선길, 신상철, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11**, 195(2000).
- [18] 이윤배, 신상철, 신재식, *한국산화기술학회논문지*, **5**, 521(2004).
- [19] J. S. Kim^a, M. Ree, S. W. Lee^a, W. Oh^a, S. Baek^a, B. Lee^a, T. J. Shin^a, K. J. Kim^b, B. Kim^b, and J. Lüning^c, *Journal of Catalysis*, **218**, 386(2003).
- [20] U. S. Patent 6,617,467 (2003).
- [21] 유진이, 전준호, 성언경, 이윤배, "초임계상에서 고리형 카보네이트의 합성", 한국산화기술학회 추계 학술발표논문집, **8**, 264-266(2007)