

이원계 금속산화물 Zn-Al을 이용한 글리세롤카보네이트 합성

류영복*, 이선도**, 김양도***, 이만식*†

*한국생산기술연구원

**제우스유화공업(주)

***부산대학교 재료공학부

†e-mail : lms5440@kitech.re.kr

The synthesis for glycerol carbonate using binary metal oxide catalyst

Young Bok Ryu*, Sun Do Lee**, Yang Do Kim***, Man Sig Lee*†

*Korea Institute of Industrial Technology (KITECH)

**ZEUS OIL & CHEMICALS CO., LTD.

***School of Materials Science and Engineering, Pusan National Univ.

요 약

본 연구에서는 글리세롤과 우레아를 이용하여 글리세롤카보네이트를 합성하는 반응을 진행하였다. ZnO와 Zn-Al 이원계 금속 산화물 촉매를 제조하고, 제조되어진 촉매를 사용하여 글리세롤의 전환율과 글리세롤카보네이트의 수율을 확인하였고, Al의 첨가에 따른 촉매 특성의 분석과 글리세롤카보네이트 합성반응에서의 역할에 대해 확인하였다. 글리세롤카보네이트 합성 반응에서 ZnO를 단독으로 촉매를 사용한 경우보다 Zn-Al 혼합 산화물을 촉매로 사용하여 반응하였을 때, 부반응이 억제되어 전환율 및 수율이 증가함을 확인하였다.

1. 서론

21세기 접어들면서 원유값의 폭등과 지구온난화로 인해 환경 친화적이며 공해 발생이 적은 바이오디젤의 사용 및 공급이 급증하고 있다. 전 세계적인 바이오디젤의 생산량 증가로 인해 부산물로 생성되는 글리세롤의 공급 과잉으로 이어지고, 이는 가격하락으로 이어졌다. 따라서 바이오디젤 생산 시 부수적으로 생산되는 글리세롤의 경우 생산량 급증에 따른 새로운 용도 마련을 위한 많은 연구가 진행되고 있다[1-4].

글리세롤은 다수의 복합체 제조를 위한 합성 중간체로 사용되어질 수 있으며[5,6], 그 중 중요한 유도체는 화학적 중간체, 첨가제 및 용제로 광범위하게 사용되어지는 글리세롤카보네이트(glycerol carbonate)가 있다. 이러한 글리세롤카보네이트는 저독성, 저휘발성, 저인 화점과 보습성 때문에 친환경 화학산업의 여러 분야에서 수요가 증가하고 있는 실정이다.[7-9]. 이러한 글리세롤카보네이트를 합성하는 방법에는 여러 가지 방법이 있으나, 본 연구에서는 글리세롤과 우레아(urea)에 의한 반응[10,11]을 이용하여 합성을 진행하였다.

글리세롤과 우레아의 반응에서 높은 수율의 글리세

롤카보네이트를 얻기 위한 방법으로 금속산화물 촉매(metal oxide catalyst)를 사용하는 방법이 많이 행하여지고 있다.

본 연구에서는 글리세롤과 우레아를 이용하여 글리세롤카보네이트를 합성하는 반응에 대하여 이원계 금속 산화물 촉매(mixed metal oxide catalyst)를 제조하고, 제조되어진 이원계 금속 산화물 촉매를 통해 글리세롤카보네이트를 합성하는 실험을 진행하였다. 이원계 촉매는 Zn과 Al을 이용하여 제조하였으며, Al의 첨가가 글리세롤카보네이트 합성 반응에서의 전환율과 수율의 변화에 미치는 영향에 대한 연구를 진행하였다.

2. 실험

2.1. 촉매의 제조

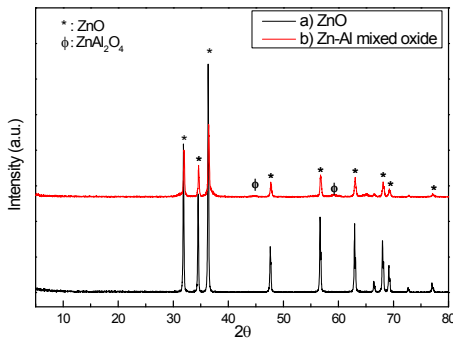
본 연구에 사용된 촉매는 Zinc nitrate와 Aluminum nitrate를 사용하여 일반적인 공침방법으로 ZnO 금속 산화물 촉매와 Zn-Al의 몰비가 8:2인 혼합 금속 산화물 촉매를 제조하였다.

2.3. 반응시험

글리세롤카보네이트 합성반응은 유리제의 100ml round-bottom flask를 사용하였으며, 먼저 반응기에 글리세롤 (glycerol, Aldrich) 0.2몰과 우레아(urea, Aldrich) 0.2몰을 넣고, 일정 속도로 교반시키면서 반응온도인 140℃로 가열한 후 촉매를 투입하였으며, 촉매는 글리세롤 대비 중량비로 5wt%를 사용하였다. 반응 중에 생성되는 암모니아 가스는 합성장치에 연결된 진공 line을 통해서 제거되었으며, 반응기내의 진공도는 30mbar로 일정하게 유지하였다. 총 반응 시간은 5시간으로 하여 글리세롤카보네이트 합성을 완료하였으며, 이후 원심분리기를 사용하여 촉매를 분리 후 가스 크로마토그래피(gas chromatography)로 분석하여 글리세롤의 전환율 및 글리세롤카보네이트의 수율을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매 특성 분석



[그림 1] Al 첨가에 따른 XRD 분석 결과 [a) ZnO, b) Zn-Al mixed oxide]

Zn과 Al 혼합 산화물 촉매를 공기 분위기의 450℃에서 4시간 동안 소성하여 제조하였다. 제조된 촉매의 결정구조를 확인하기 위하여 XRD로 분석하였으며, 이 결과를 [그림 1]에 나타내었다. 제조되어진 ZnO 촉매는 육방정계(hexagonal)의 ZnO 결정임을 확인하였고, Al이 첨가되어지면 ZnO의 결정에 ZnAl₂O₄의 결정이 나타나기 시작하는 것을 확인하였다.

제조된 Zn-Al 혼합 산화물 촉매의 산-염기적인 특성을 알아보기로 NH₃ 및 CO₂ TPD 실험을 한 결과와 비표면적 측정기를 통해 측정한 비표면적의 결과를 [표 1]에 나타내었다.

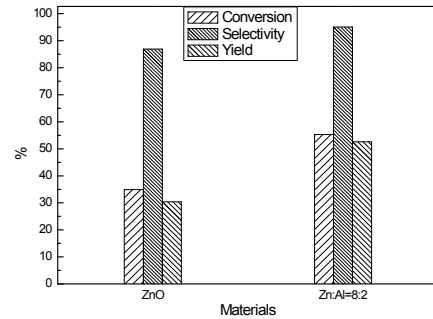
[표 1] 촉매의 물리화학적 특성

Materials	Surface area (m ² /g)	Acid site density ^a (μmol/g)	Base site density ^b (μmol/g)
ZnO	18	2.5	2.7
Zn / Al = 8 : 2	38.17	9.93	5.41

(^a by TPD of NH₃, ^b by TPD of CO₂)

3.2. 반응 시험 결과

본 연구에서 제조되어진 촉매를 사용하여 글리세롤과 우레아를 이용하여 글리세롤카보네이트를 합성한 반응시험 결과를 [그림 2]와 [표 2]에 나타내었다.



[그림 2] 혼합 금속 산화물 촉매에 따른 전환율, 선택도, 수율

[표 2] 촉매에 따른 전환율, 선택도, 수율

Materials	Conversion (%)	Selectivity (%)	Yield (%)
ZnO	34.9	86.9	30.4
Zn / Al = 8 : 2	55.3	95.1	52.6

4. 결론

본 연구에서는 ZnO와 Zn-Al 이원계 금속 산화물 촉매를 제조하고, 글리세롤과 우레아를 이용하여 글리세롤카보네이트를 합성하는 반응을 진행하였다. Zn-Al 혼합 산화물 촉매일 때, 글리세롤과 우레아의 반응에서 글리세롤카보네이트로의 전환율이 55.3%이고, 수율은 52.6%를 얻었으며 부반응이 억제되는 결과물을 얻었다.

감사의 글

본 논문은 지식경제부와 한국산업단지공단의 생태산업단지구축사업(과제번호:10FF100023)과 지식경제부의 광역경제권 연계사업(과제번호:R0000495)의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

[11] M. Okutsu, and T. Kitsuki, US 6,495,703 (2002).

참고문헌

- [1] M. Pagliaro, et al., “From Flycerol to Value-Added Products”, *Angewandte Chemie International Edition*, Vol 46, pp. 4434-4440, 2007.
- [2] J. Bozell, *Oleochemicals as a Feedstock for Biorefinery*, National Renewable Energy Laboratory, August 18, 2004.
- [3] H. Nouredini, W. R. Dailey, and B. A. Hunt, *Production of ethers of glycerol from clued glycerol the by-product of biodiesel production*, Chemical and Biomolecular Engineering Research and Publications, Papers in Biomaterials, 1998.
- [4] M. J. Climent, et al., “chemicals from biomass: Synthesis of glycerol carbonate by transesterification and carbonylation with urea with hydrotalcite catalyst.”, *Journal of catalysis*, Vol 269, pp. 140-149, 2010.
- [5] L. Prati, et al., “From Renewable to Fine Chemicals Through Selective Oxidation: The Case of glycerol”, *Topics in Catalysis*, Vol 52, pp. 288-296, 2009.
- [6] A. M. Ruppert, et al., “Glycerol Etherification over Highly Active CaO-Based Materials: New Mechanistic Aspects and Related Colloidal Particle Formation”, *chemistry - A European Journal*, Vol 14, pp. 2016-2024, 2008.
- [7] C. H. Zhou, et al., “Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals”, *Chem Society Reviews*, Vol 37, pp. 527-549, 2008.
- [8] A. Murase, JP 6,222,709 (1987).
- [9] J. W. Yoo, Z. Mouloungui, A. Gaset, FR 9,800,451 (1998).
- [10] S. Claud, Z. Mouloungui, J. W. Yoo, and A. Gaset, US 6,025,504 (2000).