

# 직접 합성법을 이용한 dimethyl carbonate제조공정을 위한 공정 혼합물의 상평형 모델링

임지훈, 이강원, 안지철, 김화용\*

서울대학교 화학생물공학부 열물성 연구실  
서울 특별시 관악구 신림9동 산 56-1번지

(접수일자 : 2005. 9. 2 / 채택일자 : 2005. 10. 4)

## Modelling Phase Equilibria of Binary Mixtures for the Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate from CO<sub>2</sub>

*Jihoon Im, Gangwon Lee, Jichul An and Hwayong Kim\**

*School of Chemical Engineering & Institute of Chemical Processes, Seoul National University,  
Shinlim-dong, Kwanak-gu, Seoul 151-744, Korea*

### 요 약

이 연구는 CO<sub>2</sub>로부터 DMC를 직접 합성하는 공정의 연구를 위한 상평형 자료를 제공하는데 있다. 연구를 위해 Methanol-Water 시스템, Methanol-DMC 시스템, CO<sub>2</sub>-DMC 시스템, CO<sub>2</sub>-Methanol 시스템 그리고 DMC-Water 시스템의 상평형 데이터를 수집하였고, 화학 산업에서 널리 쓰이고 있는 Peng-Robinson 상태방정식과 Wong-Sandler 혼합규칙으로 상평형 계산을 수행하였다. 계산 결과 상평형 데이터와 비교적 잘 일치하는 결과를 보였다. 계산을 통해 구한 최적화된 상태방정식의 매개변수는 직접 합성법의 기초연구 및 공정 개발 그리고 공정 최적화에 유용한 자료로 사용될 것으로 생각된다.

**ABSTRACT** : The aim of this study is to provide vapor-liquid equilibrium (VLE) information for the study of process which directly synthesize dimethyl carbonate (DMC) from CO<sub>2</sub>. For this study we collected some necessary VLE systems data of Methanol-Water, Methanol-DMC, CO<sub>2</sub>-DMC, CO<sub>2</sub>-Methanol, and performed VLE calculation with Peng-Robinson equation of state, Wong-Sandler mixing rules that widely used in chemical industry. These calculation results relatively agreed with VLE data well. Optimized Parameters of EoS given through this calculation will be used as some valuable information for fundamental study, process development and process optimization of DMC direct synthesis.

† Corresponding author : hwayongk@snu.ac.kr

## 1. 서 론

Dimethyl carbonate(DMC)는 메틸화 및 카보닐화 반응에서 부식성이 있고 독성이 있는 포스젠, 염화메틸, 디메틸황산 등을 대체할 수 있는 좋은 무독성 대체물질이다[1-3]. 또한 비수용성 전해질 성분으로서 재충전할 수 있는 리튬 배터리에 응용이 가능해 이와 관련된 연구가 진행되고 있다[4]. 그리고 카바메이트(carbamates), 이소시아네이트(isocyanates)와 폴리카보네이트(polycarbonates) [3,4]를 만드는 과정에서의 중간체로도 이용될 뿐만 아니라 연료 첨가제[5]와 용매[3]로도 이용된다.

DMC를 합성하는 데는 5가지 방법이 있다. 첫 번째 방법은 메탄올과 포스젠(COCl<sub>2</sub>)를 반응(포스젠법)시키는 방법으로서 1980년대까지 DMC를 합성하는데 중요한 방법이었으나 포스젠이나 염화수소와 같은 독성이 있고 부식성이 있는 화학물질들이 이용되거나 생성되어 한계가 있는 공정이었다. 두 번째 방법은 메탄올의 옥시 카보닐화 반응(메탄올산화법)으로서 EniChem 에 의해 개발되었고 산소와 일산화탄소의 메탄올 촉매반응에 기반을 두었다. 세 번째 방법은 UBE에 의해 개발된 메틸 니트릴의 카보닐화 반응(메틸니트릴트립)이다. 이 공정에서는 원료물질로 일산화탄소, 산소, 메탄올이 이용된다. 네 번째 방법은 메탄올과 에틸렌 카보네이트의 에스테르 교환반응(에스테르 교환법)[1-3], 다섯 번째 방법은 이산화탄소와 메탄올을 반응시키는 직접합성법이다[6-10]. 반응식은 다음과 같다.



이 방법은 원료물질로 이산화탄소와 메탄올이 사용되어 DMC와 물이 생성되기 때문에 제조 공정상의 위험이나 유해성이 적고 환경에 유해한 부산물도 생성되지 않아 독성이 있거나 부식성이 있는 화학물질이 이용되거나 생성되는 다른 합성법보다 훨씬 유리하다. 그리고 이산화탄소는 환경적으로 무해하고 열역학적으로 안정한 물질이며 독성이 없고 불연성이며 값이 저렴하다. 특히 초임계 영역에서 반응성이 급격하게 증가되는 특징을 가지고 있다. 게다가 혼합

물로부터의 분리가 상대적으로 쉽다.

상 거동을 예측하는 것은 혼합물의 분리와 반응 공정에 있어 최적의 조업 조건을 찾고 새로운 공정을 설계하는데 중요하다. 이 연구의 목적은 이산화탄소로부터 DMC의 직접합성법에 있어 혼합물의 상거동을 예측하기 위해 필요한 상평형 데이터를 수집하고, 열역학 모델식의 최적의 매개변수를 제공하는데 있다. 본 연구를 통해 얻은 열역학 모델의 매개변수는 직접 합성법 공정에 대한 기초 연구 및 공정 개발 그리고 공정 최적화에 중요한 자료로 이용될 것으로 예상된다.

## 2. 데이터 수집

CO<sub>2</sub>를 통한 DMC의 직접합성법의 최적 반응 온도 범위는 대략 100°C에서 150°C로 보고되고 있다[6-9]. 그래서 필요로 하는 데이터가 많지는 않았지만 본 연구에서는 가능한 대략적인 반응 온도 범위를 포함시키는 상평형 데이터를 수집하였다. Methanol-Water 시스템[11, 12]은 323.15K~373.15K, Methanol-DMC 시스템[13]은 337.35K~411.15K, CO<sub>2</sub>-DMC 시스템[14]은 310.23K~340.27K, CO<sub>2</sub>-Methanol[15] 시스템은 323.2K~394.2K의 온도 영역 데이터를 수집하였다. DMC-Water[16] 시스템은 1.013bar 데이터만 존재 하였으며, 이 데이터를 통해 상평형 계산을 수행하였다. 수집한 데이터는 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Literature references for experimental data

Binary Systems	References	Isothermal conditions(K)	Isobaric conditions
DMC-Water	S. Camy et al. [16]	-	1.013bar
Methanol-Water	Mc Glashan M. L. and Williamson A.G.[11]	338.15~373.15	-
	Reamer H.H. et al.[12]	323.15	-
Methanol-DMC	Shi Yunhai et al.[13]	337.35~411.15	-
CO <sub>2</sub> -DMC	Im et al.[14]	310.23~340.27	-
CO <sub>2</sub> -Methanol	Leu A.-D. et al.[15]	323.2~394.2	-

### 3. 열역학 모델

수집한 시스템들의 상평형을 계산하고 모델화하기 위해 Wong-Sandler 혼합규칙[17] 와 비 무질서 두 유체 이론(Non-Random-Two Liquid; NRTL)[18]를 이용한 Peng-Robinson 상태 방정식(PR EOS)[19]를 이용하였다. PR EOS는 단순하면서도 상평형 계산에서 비교적 높은 정확성을 나타내므로 산업적으로 널리 사용되고 있으며, Wong-Sandler 혼합규칙은 수소 결합을 하는 methanol이나 water가 포함되어 있는 비이상 시스템의 계산에 있어서 좋은 결과를 보인다.

Peng-Robinson 상태방정식은 다음과 같다.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (1)$$

$$a(T) = \left( 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \right) \alpha(T) \quad (2)$$

$$b(T_c) = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (3)$$

$$\alpha(T) = \left[ 1 + \kappa \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right]^2 \quad (4)$$

$$\kappa = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (5)$$

여기서  $T_c$  와  $P_c$  는 각각 순수성분의 임계온도 임계압력이며 는 이심인자이다. 이 매개변수들은 Table 2에 나타내었다. Wong-Sandler 혼합규칙은 다음과 같이 나타낸다.

$$b_m = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j \left( b - \frac{a}{RT} \right)_{ij}}{1 - \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} - \frac{A_\infty^E}{CRT}} \quad (9)$$

$$a_m = b_m \left( \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{A_\infty^E}{C} \right) \quad (10)$$

$$\left( b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} = \frac{1}{2} \left[ \left( b_i - \frac{a_i}{RT} \right) + \left( b_j - \frac{a_j}{RT} \right) \right] (1 - k_{ij}) \quad (11)$$

여기서 PR EOS 에서의  $C = \ln(\sqrt{2}-1)/\sqrt{2}$  이다. 무한대 압력에서 과잉 헬름홀츠 자유 에너지는 저압에

서 과잉 깁스 자유 에너지와 같다고 가정할 수 있기 때문에 GE model을  $A_\infty^E$ 을 대신하여 사용하였다. GE model로서는 NRTL을 사용하였고 다음과 같이 나타낸다.

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{\sum_i x_i \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} \quad (12)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad \alpha_{ij} = \alpha_{ji} \quad (13)$$

$$\tau_{ij} = a_{ij} / T \quad (14)$$

여기서  $ij$  and  $ji$  는 상호작용 매개변수들이고  $ij$  는 비무질서도(nonrandomness)를 나타내는 매개변수이다.

Table 2. Physical properties

	CO <sub>2</sub>	DMC(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> )	Water	Methanol
T <sub>c</sub> / K	304.12 <sup>a</sup>	548.0 <sup>a</sup>	647.13 <sup>a</sup>	512.50 <sup>a</sup>
P <sub>c</sub> / bar	73.74 <sup>a</sup>	45.0 <sup>a</sup>	220.55 <sup>a</sup>	80.84 <sup>a</sup>
	0.225 <sup>a</sup>	0.384 <sup>a</sup>	0.345 <sup>a</sup>	0.566 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Aspen Property databank

### 4. 결과 및 토론

이번 연구를 위해 선택된 Methanol-Water 시스템, Methanol-DMC 시스템, CO<sub>2</sub>-DMC 시스템, CO<sub>2</sub>-Methanol 시스템 그리고 DMC-Water 시스템의 최적화된 매개변수를 구하기 위한 계산을 수행하였다. 각 물질의 순수 물성은 Table 2 에 나타내었다. 상태방정식의 이성분 상호작용 매개변수(kij)와 NRTL 매개변수(ij and ji)는 실험 데이터를 회귀분석하여 얻어냈다. NRTL 모델의 ij 값은 0.2 혹은 0.3으로 고정된 값을 사용하였다. 최적화된 매개변수를 구하기 위해 사용된 목적함수는 다음과 같다.

$$OF = \sum_i^N \left| \frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}}{P_{\text{exp}}} \right| \quad (18)$$

여기서  $N$ 은 실험 데이터 개수이고  $P_{exp}$  와  $P_{cal}$  는 각각 실험적으로 구한 압력과 계산된 압력이다. 사용된 매개변수들은 상평형 데이터의 각 온도별로 최적화를 수행하였으며, 또한 전체 온도 영역에서의 최적화된 매개변수도 구하였다. 각 시스템의 상태방정식의 이성분 상호작용 매개변수와 NRTL 매개변수들은 Table 3에 요약하여 나타내었다. 절대평균압력 편차(AADP) 또한 Table 3에 주어져있다. Fig. 1-5 에는 각 시스템의 계산 결과를 나타내었다. Fig. 1에 보는 바와 같이 DMC-Water 시스템은 기액액 삼상 평형을 나타내고 있다. AADP는 6.46%로 비교적 안 좋은 결과를 보이고 있는데, 이는 삼상이 나타나는 비이상성이 큰 시스템이기 때문으로 생각된다. Fig. 2는 Methanol-Water 시스템의 계산 결과를 보여주고

있다. 전체 온도 영역에 대해 최적화된 매개변수의 AADP가 1.20%으로 비교적 좋은 계산 결과를 보여주었다. Fig. 3은 Methanol-DMC 시스템의 계산 결과를 보여주고 있다. 보는 바와 같이 공비점을 형성하고 있고, 전체 온도 영역에 대한 AADP가 1.215%로 비교적 좋은 계산 결과를 보임을 알 수 있다. Fig. 4는 CO<sub>2</sub>-DMC 시스템의 계산 결과를 보이며, 전체 온도에 대한 AADP가 0.918%로 좋은 계산 결과를 보여주고 있다. Fig. 5는 CO<sub>2</sub>-Methanol 시스템의 계산 결과를 보이며, 전체 온도에 대한 AADP는 3.37%를 나타내었다. Wong-Sandler 혼합규칙을 적용한 Peng-Robinson 상태방정식의 각 시스템에 대한 최적화된 매개변수를 구하였고, 좋은 계산 결과를 보임을 알 수 있었다.

Table 3. Optimized parameters

System	Model	P(bar)	$\alpha$	$a_{12}$	$a_{21}$	$k_{12}$	AADP(%)
DMC-Water	PRWS NRTL	1.013	0.2	722.7517	1900.3234	-0.1766	6.460
System	Model	T(K)	$\alpha$	$a_{12}$	$a_{21}$	$k_{12}$	AADP(%)
Methanol-Water	PRWS NRTL	323.15	0.3	420.0699	-314.1868	0.3173	0.130
		338.15		-155.9265	141.7383	0.3376	0.110
		373.15		347.4425	-449.1836	0.4500	1.370
		overall		-189.6494	447.8205	0.1309	1.200
Methanol-DMC	PRWS NRTL	337.35	0.3	769.1208	-38.6756	0.0737	0.250
		377.15		1070.0223	31.6437	-0.1025	0.240
		391.15		1242.5889	31.6437	-0.1567	0.400
		411.15		1902.0253	-22.2766	0.1733	0.570
		overall		1103.9339	-3.5160	-0.0850	1.215
CO <sub>2</sub> -DMC	PRWS NRTL	310.23	0.3	758.7615	-370.6652	0.3290	1.670
		320.36		585.6901	-336.4000	0.3577	0.890
		330.3		598.7440	-349.2389	0.3551	0.620
		340.27		626.5644	-365.5146	0.3576	0.330
		overall		601.2792	-346.6403	0.3552	0.918
CO <sub>2</sub> -Methanol	PRWS NRTL	323.2	0.3	565.7296	-100.0028	0.3179	2.380
		353.6		474.9728	0.0875	0.2965	1.160
		394.2		632.7233	12.1543	0.2199	0.900
		overall		479.6637	-27.2048	0.3092	3.370

$$AADP(\%) = (1/N) \sum_i^N |P_{i(\text{exp})} - P_{i(\text{cal})}| / P_{i(\text{exp})}$$

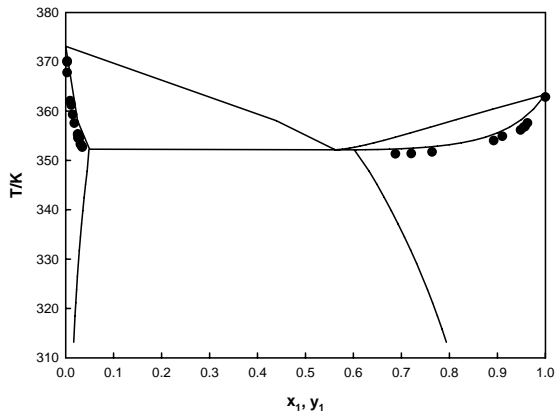


Fig. 1. Vapor-liquid-liquid equilibria of the DMC(1) + Water(2) system: ●, 1.013bar , PRWS NRTL.

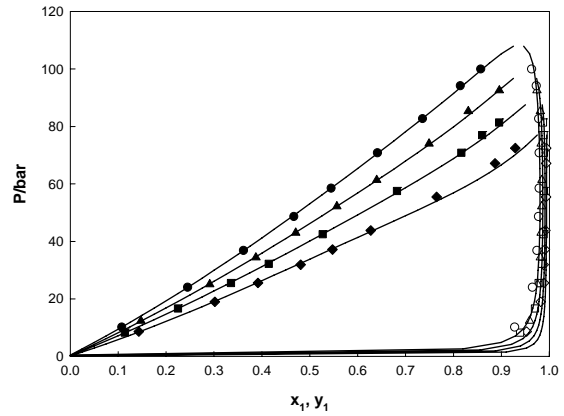


Fig. 4. Vapor-liquid equilibria of the CO2(1) + DMC(2) system: ●, 340.27K▲,330.3K; ■,320.36K; ◆, 310.23K , PRWS NRTL.

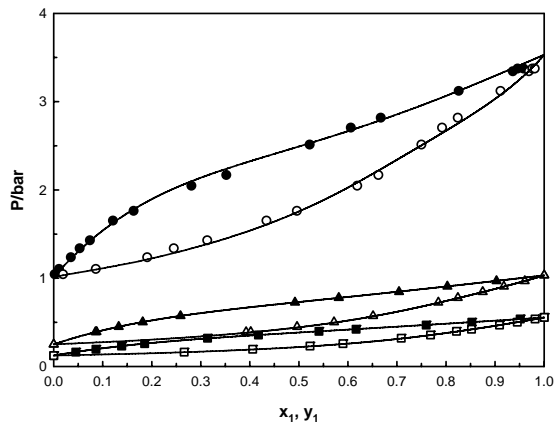


Fig. 2. Vapor-liquid equilibria of the Methanol(1) + Water(2) system: ●, 373.15K▲,338.15K; ■,323.15K , PRWS NRTL.

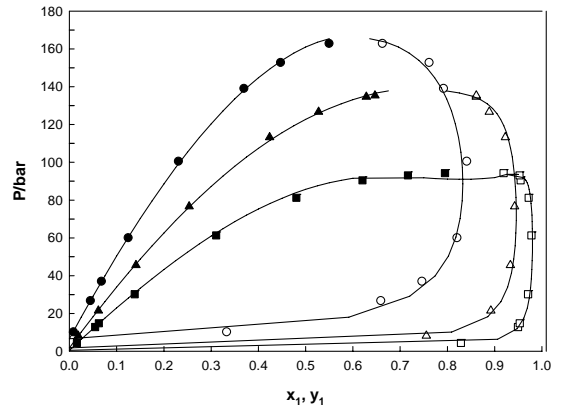


Fig. 5. Vapor-liquid equilibria of the CO2(1) + Methanol(2) system: ●, 394.2K▲,353.6K; ■,323.2K; , PRWS NRTL.

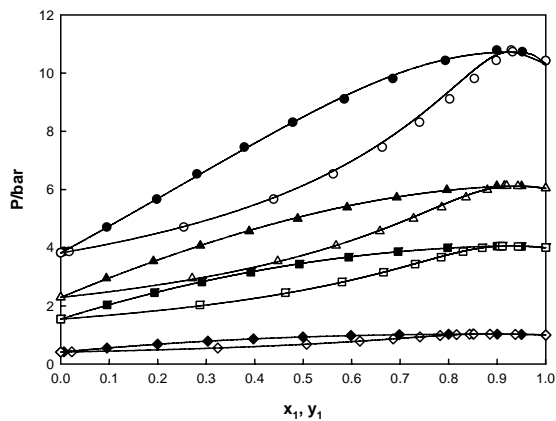


Fig. 3. Vapor-liquid equilibria of the Methanol(1) + DMC(2) system: ●, 411.15K▲,391.15K; ■,377.15K; ◆,337.35K , PRWS NRTL.

## 5. 결 론

Wong-Sandler 혼합규칙을 적용한 Peng-Robinson 상태방정식을 사용하여 Methanol-Water 시스템, Methanol-DMC 시스템, CO<sub>2</sub>-DMC 시스템, CO<sub>2</sub>-Methanol 시스템 그리고 DMC-Water 시스템의 상평형 계산을 수행하였다. 각 시스템에 대한 최적화된 매개변수를 구하였고, 좋은 계산 결과를 보임 알 수 있었다. 본 연구를 통해 얻은 각 시스템의 최적화된 매개변수는 DMC의 직접합성법의 기초 연구나 공정 개발 그리고 공정 최적화에 유용한 자료로 사용될 것으로 예상된다.

*List of symbols*

<i>a</i>	equation of state energy parameter
<i>b</i>	equation of state excluded volume parameter
<i>G</i>	excess Gibbs energy
<i>k</i>	binary interaction coefficient
<i>P</i>	pressure
<i>R</i>	universal gas constant
<i>T</i>	temperature
<i>TR</i>	reduced temperature (T/Tc)
<i>x</i>	mol fraction (liquid phase)
<i>y</i>	mol fraction vapor phase

*Greek letters*

<i>α</i>	NRTL model parameter
<i>τ</i>	NRTL model parameter
<i>ω</i>	acentric factor

*Superscripts*

E	excess property
---	-----------------

*Subscripts*

cal	calculated value
exp	experimental value
<i>i, j</i>	molecular species

**감 사**

이 연구는 교육인적자원부의 BK21 사업 및 국가 지정 연구소(National Research Laboratory)의 프로그램 지원으로 수행되었습니다. 연구비 지원에 감사드립니다.

**참고문헌**

- [1] Y. Ono: Appl. Catal. A-Gen. 155 (1997) 133-166.
- [2] P. Tundo, M. Selva: Acc. Chem. Res. 35 (2002) 706-716.
- [3] P. Tundo, P. Anastas: Oxford University Press, Oxford, (2001) 201-219.
- [4] D. Delle Donne, F. Rivetti, U. Romano: Appl. Catal. A-Gen. 221 (2001), 241-251.
- [5] M. Pacheco, C. Marshall: Energy & Fuels. 11 (1) (1997) 2-29.
- [6] S. Fang, K. Fujimoto: Appl. Catal. A-Gen. 142 (1996) L1-L3.
- [7] N. Isaacs, B. O'Sullivan and C. Verhaelen: Tetrahedron. 55 (1999) 11949-11956.
- [8] 서은실, 박노국, 장원철, 이태진, 이병권: 화학공학. 40 (1) (2002) 9-15.
- [9] G. Chu, J. Park, M. Cheong: Inorg. Chim. Acta. 307 (2000) 131-133.
- [10] T. Sakakura, J. Choi, Y. Saito, T. Sako: Polyhedron. 19 (2000) 573-576.
- [11] M.L. McGlashan, A.G. Williamson: J. Chem. Eng. Data, 21, 196 (1976).
- [12] H.H. Reamer, B.H. Sage, W.N. Lacey: Ind. Eng. Chem., 44, 609 (1952).
- [13] Y. Shi, H. Liu, K. Wang, W. Xiao, Y. Hu: Fluid Phase Equilib. 234, 1 (2005)
- [14] J. Im, M. Kim, J. Lee, H. Kim: J. Chem. Eng. Data, 49, 243 (2004)
- [15] A.-D. Leu, S.Y.-K. Chung, D.B. Robinson: J. Chem. Thermodyn., 23, 979 (1991)
- [16] S. Camy, J.-S. Pic, E. Badens, J.-S. Condoret: J. of Supercritical Fluids, 25, 19 (2003)
- [17] D.S.H. Wong, S.I. Sandler: AIChE J. 38 (1992) 671-680.
- [18] H. Renon, J. M. Prausnitz: AIChE J. 14 (1968) 135-144.
- [19] D. Peng, D. Robinson: Ind. Eng. Chem. Fundam. 15 (1) (1976) 59-64.