

고압반응 하에서 요소와 메탄올을 사용한 메틸카바메이트와 디메틸카보네이트 제조에 관한 금속산화물 촉매 및 이온성액체의 영향

김윤민 · 김철웅[†] · 고재천 · 박대원* · 구기갑**

한국화학연구원 그린화학연구단
305-606 대전시 유성구 장동 100번지
*부산대학교 화학공학과
609-735 부산광역시 금정구 장전동 산 30번지
**서강대학교 화학생명공학과
121-742 서울시 마포구 신수동 1
(2011년 2월 24일 접수, 2011년 3월 20일 채택)

Effect of Metal Oxide Catalysts and Ionic Liquids on the Synthesis of Methyl Carbamate and Dimethyl Carbonate from Urea and Methanol under High Pressure Reaction System

Yun-Min Kim, Chul-Ung Kim[†], Jae-Cheon Koh, Dae-Won Park* and Kee-Kahb Koo**

Alternative Chemicals/Fuel Research Center, Green Chemistry Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,
Jang-dong 100, Yuseong-gu, Daejeon 305-606, Korea

*Department of Chemical Engineering, Pusan National University, 30 Jangjeon-dong, Geumjeong-gu, Busan 609-735, Korea

**Department of Chemical & Biomolecular Engineering, Sogang University, 1, Sinsu-dong, Mapo-gu, Seoul 121-742, Korea

(Received 24 February 2011; accepted 20 March 2011)

요 약

고압 반응시스템에서 요소와 메탄올로부터 메틸카바메이트(MC) 및 디메틸카보네이트(DMC)의 제조에 관한 금속산화물촉매와 이온성액체의 영향을 고찰하였다. 고압계에서 요소와 메탄올로부터 MC 수율은 촉매를 사용하지 않고도 150 °C 이상의 반응온도에서 거의 100%를 나타내었으나, DMC 수율은 반응온도와 무관하게 1.5% 이하로 매우 낮은 값을 나타내었다. 또한 MC와 메탄올로부터 DMC 수율은 ZnCl₂ 촉매를 사용한 경우에 가장 우수하였으며, 최적조건에서 16.3% 정도를 나타내었다. DMC 수율은 반연속식 실험에서 나노 크기의 촉매와 이온성액체를 함께 적용한 경우에 좀 더 향상되었다.

Abstract – Effect of metal oxide catalysts and ionic liquids on the synthesis of methyl carbamate(MC) and dimethyl carbonate (DMC) from urea and methanol was investigated in a high pressure reaction system. In closed system, MC yield from urea and methanol reached almost 100% at reaction temperature over 150 °C without catalyst, whereas DMC yield of 1.5% under was obtained irrespective of catalysts used. In DMC synthesis from MC and methanol, ZnCl₂ showed the highest catalytic activity and led to the DMC yield of 16.3% under optimal conditions. Furthermore, DMC yield can be enhanced by the simultaneous application of ionic liquids with nano-sized catalysts in semi-continuous reaction system.

Key words: Dimethyl Carbonate, Methyl Carbamate, Metallic Oxide Catalyst, Ionic Liquid

1. 서 론

메틸카바메이트(MC)는 카바메이트 화합물 중 가장 간단한 구조의 형태로 디메틸카보네이트(DMC)를 비롯한 살충제, 의약품, 살균제, 제초제 등의 다양한 유기화합물 중간체로 사용되고 있으며[1], DMC는 무색, 무취하며, 인체에 독성이 없는 분자구조로 폴리카보

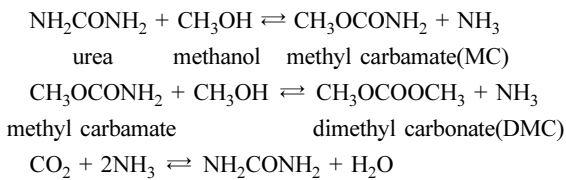
네이트 고분자의 원료, 친환경 용매, 이차전지 전해질 등의 다방면에 유용한 물질로 사용되고 있다. 또한 MC 및 DMC는 메틸, 메톡시, 메톡시카보닐기의 반응성기를 도입할 수 있어 기존에 사용되던 디메틸술페이트 및 메틸할라이드 등과 같은 독성과 부식성이 강한 화학약품을 대체하고 있다[2-6].

대표적인 MC의 제조방법은 삼불화붕소(BF₃) 등의 촉매 존재하에서 메탄올과 요소와의 상압반응과 촉매를 사용하지 않은 고압의 무촉매하에서 메탄올을 계속적으로 반응기로 주입하는 반연속식 공정이 알려져 있다[1].

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: cukim@kriict.re.kr

[‡]이 논문은 KAIST 입선기 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

반면에, DMC는 종래에는 메탄올과 포스겐으로부터 제조되어 왔으나, 독성과 부식성이 강한 포스겐을 사용한 위험성과 환경적인 많은 문제점이 대두되어 이에 관한 새로운 방법들이 개발되고 있다. 이미 세계적으로 액상 메탄올산화법(Enichem 공정), 메틸나이트레이트법(Ube 공정), 에스테르교환법(Texaco 공정) 및 기상 메탄올산화법(Dow 공정)들은 상용화되었거나 상용화단계에 있다. 그러나 이러한 방법은 아직까지 많은 문제점을 갖고 있는데, 액상 메탄올산화법과 메틸나이트레이트법은 유독한 일산화탄소를 사용한 산화반응으로 폭발위험성 문제가 있으며, 에스테르교환법은 일산화탄소를 사용하지 않아 위의 두 공정에 비해 안전성 면에서 우수하지만 원료로 사용하는 에틸렌옥사이드의 누출시 여전히 위험성이 노출되게 된다. 또한, 에스테르교환 반응은 높은 온도에서 수행되는데 불구하고 전환율이 그다지 높지 않아 미반응 물질과 생성물인 DMC 및 에틸렌글리콜의 분리에 많은 에너지가 소모되는 문제점이 있다. 이에 따라 여러 시도가 이루어지고 있는데, 고온 및 고압조건에서 촉매 존재 하에서 이산화탄소와 메탄올에 의한 DMC를 직접 제조하는 시도가 이루어지고 있으나, 열역학적인 평형상태에서 수율이 극히 낮은 문제점이 있다[2-8]. 이러한 문제점을 극복하고 이산화탄소를 활용하는 관점에서 최근에는 중국을 중심으로 요소와 메탄올의 알코올 교환반응(alcoholysis)에 의한 DMC를 제조하는 많은 연구가 이루어지고 있다. 이 방법은 아래에 제시하듯이, 중간물질인 MC를 거쳐 DMC를 제조하게 되는데, 반응 중에 함께 생성되는 암모니아는 이산화탄소와 반응에 의해 반응원료인 요소로 다시 합성하여 원료로 사용하기 때문에 반응에서 발생하는 부산물 발생이 전혀 없으며, 지구온난화문제로 대두된 이산화탄소를 이용할 수 있는 관점에서 많은 연구가 이루어지고 있다.



알려진 대표적인 DMC 합성 방법으로는 요소와 메탄올로부터 제조하는 방법과 메틸카바메이트와 메탄올로부터 제조하는 방법이 알려져 있으며, 촉매로 ZnO 등과 같은 금속산화물 촉매를 비롯하여, 유기탄계 화합물 촉매와 양성자(proton) 이온을 생성할 수 있는 조촉매 및 고온의 용매인 폴리에틸렌글리콜 디메틸에테르(PGDE, polyethylene glycol dimethyl ether) 존재하에서 반응하는 방법, 폴리인산을 촉매와 용매로 사용하는 방법 등이 알려져 있다. 그러나 아직까지는 적용 가능한 다양한 촉매 및 조촉매를 검토하고 단계에 있으며 공정면에서도 고압계, 반연속식 및 반응종류 관점에서 비교 검토하는 연구 단계에 있다[1,5,9-12].

따라서 본 연구에서는 이러한 요소와 메탄올로부터 MC와 DMC를 제조하는 좀 더 효율적인 촉매 및 제조방법을 검토하기 위해, 다양한 금속산화물 촉매의 입자크기의 영향, 즉, 나노크기의 촉매 입자 영향을 검토하고자 하며, 조촉매로 작용할 수 있는 이온성액체의 영향을 고찰하고자 한다. 또한 반응시스템 관점에서 고압계와 반연속식 공정을 검토하고, MC를 원료로 사용하여 DMC를 제조하는 방법도 함께 검토하고자 한다. 특히, 이러한 이온성액체는 메탄올과 에틸렌카보네이트로부터 에스테르교환법에 의한 DMC 제조에서는 반응효과가 매우 우수하였는데, 이는 촉매의 활성, 안정성 및 용해

성을 증가시키며, 금속촉매에 대한 비배위결합성 등의 특성을 지니고 있기 때문에 추정된다[13,14]. 따라서 현재까지 요소와 메탄올을 사용한 MC 및 DMC 제조에 적용된 예가 전혀 알려져 있지 않은 본 반응에 이러한 이온성액체의 적용 가능성을 검토하고자 한다.

2. 실험

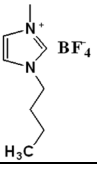
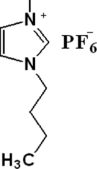
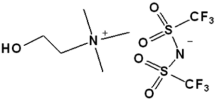
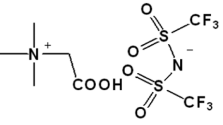
2-1. 시약 및 재료

주 원료인 메탄올(J. T. Baker 제품), 요소(Aldrich 제품) 및 메틸카바메이트(Aldrich 제품)는 시약급으로 구입하였는데, 요소 및 메틸카바메이트는 110 °C에서 6시간 이상 건조시켜 사용하였다. 촉매로 사용한 산화아연(ZnO), 산화마그네슘(MgO), 산화칼슘(CaO), 산화이트륨(Y₂O₃), 산화란타넘(La₂O₃), 산화지르코늄(ZrO₂) 및 염화아연(ZnCl₂), 염화칼슘(CaCl₂)은 시약급을 구입하여 사용하였으며, 나노크기의 금속산화물 촉매입자의 경우에는 기준에 알려진 방법에 의해 다음과 같이 각 전구체를 사용하여 직접 제조하였다[15-17]. 사용한 전구체는 무수아연아세테이트(Zn(AC)₂·2H₂O, zinc acetate dihydrate, Aldrich 제품), 세륨아세테이트 하이드록사이드(Ce(AC)₃·xH₂O, cerium(III) acetate hydrate, Aldrich 제품), 지르코늄아세테이트 하이드록사이드(zirconium(IV) acetate hydroxide, Zr(AC)_x(OH)_y, x+y=4, Aldrich 제품)였다.

제조방법은 각 전구체 0.55몰을 기준으로 이를 100 ml 테트라부틸암모늄 하이드록사이드(tetrabutylammonium hydroxide 30 hydrate, Aldrich 제품)에 넣어 녹인 후, 반응을 위해 완전 밀봉하여 80 °C 오븐에서 72시간 동안 유지시켰다. 이어서 고속 원심분리기를 사용하여 3,500 rpm 교반속도로 30분간 교반시켜 나노입자를 분리한 후, 초순수 및 에탄올을 각각 사용하여 분산시키고 원심분리를 반복한 후 진공건조기에서 60 °C, 12시간 동안 건조시켜 나노 금속산화물 촉매를 제조하였다[15,17]. 제조된 촉매는 XRD(X-ray diffraction), 전자현미경 분석(SEM) 및 비표면적 분석(BET)을 실시하였는데, XRD 분석의 경우 CuKα 선으로 2θ=10~90° 범위에서 측정하여 Scherrer식을 적용하여 입자 크기를 계산하였다. 또한 담지된 ZnO 촉매는 전구체를 사용한 기준에 알려진 함침 방법에 의해 제조하여 사용하였다[16]. 모든 촉매는 수분을 제거하기 위해 120 °C에서 6시간 이상 건조시켰으며, 최종적으로 제조한 촉매는 나노 ZnO, 나노 CeO₂, 나노 ZrO₂ 촉매로 명기하였다.

Table 1에는 실험에 사용된 이온성액체의 종류를 나타내었는데, 수분과 고온에 안정하며 물에 잘 용해되지 않는 불소계 음이온과 테트라알킬 암모늄 및 디알킬 이미다졸 양이온으로 구성되어 있는 [BMIm][BF₄], [BMIm][PF₆], [HBET][NTf₂], Choline[NTf₂]로 명명한 네 종류였다. 전자의 두 종류는 구입(Chirogen 제품)하여 사용하였으며, 후자의 2종류는 알려진 방법에 의해 직접 제조하여 사용하였다[17]. 즉, [HBET][NTf₂] 이온성액체는 베타인 염화클로라이드(betaine hydrochloride, 1 mol, 153.6 g)을 250 ml 증류수에 녹이고, 이를 리튬비스트리플루오로 메틸술폰일리미드(lithium bis(trifluoromethyl sulfonyl)imide, 1 mol, 287.1 g)를 500 ml 증류수에 녹인 용액에 서서히 적하하면서 반응을 시켜 제조하였다. 적하가 완료되면 이 용액을 실온에서 1시간 정도 더 교반시키고, 정제시켜 이온성액체 층과 수용액 층을 분리하였으며, 초순수를 사용하여 수용액층에서 염소이온이 검출되는지를 염화질산(AgNO₃) 용액으로 확인하면서 충분히 세척시켰다. 마지막으로 얻어진 이온성액체는 진

Table 1. Ionic liquids used

Structure	Name	Formula	MP (°C)	Abbreviation
	1-n-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate	C ₈ H ₁₃ BF ₄	-71	[BMIm][BF ₄]
	1-n-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate	C ₈ H ₁₃ PF ₆	6.5	[BMIm][PF ₆]
	2-Hydroxyethyltrimethylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	C ₇ H ₁₂ F ₆ N ₂ O ₆ F ₆ S ₂	-	Choline[Tf ₂ N]
	Protonated betaine bis(trifluoromethyl sulfonyl)imide	C ₅ H ₁₄ F ₆ N ₂ O ₅ F ₆ S ₂	57	[HBET][Tf ₂ N]

공건조기에서 수분을 제거하였으며, H-NMR(300 MHz, d₆-DMSO 용매) 및 C-NMR(300 MHz, d₆-DMSO 용매) 분석을 실시하여 구조가 잘 형성됨을 확인하였으며, TGA 분석에 의한 무게감량은 250 °C에서 1% 미만이었다.

2-2. 촉매 반응 실험

Fig. 1에는 MC 및 DMC 제조를 위한 반응시스템을 나타내었는데, 고압반응기(Parr autoclave)는 500 ml 용량이며 고립계 반응(batch closed reaction)과 반연속식 반응(semi-continuous reaction)

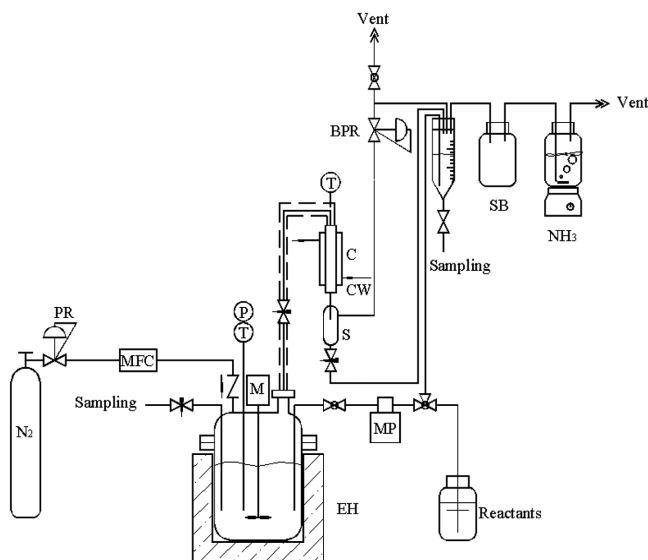


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

BPR: Back Pressure Regulator
 C: Condenser
 CW: Cooling Water
 EH: Electric Heater
 M: Magnetic Stirring Motor
 MP: High Pressure Metering Pump
 NH₃: Ammonia Absorption
 P: Pressure Indicator
 PR: Pressure Regulator
 S: Vapor Liquid Separator
 SB: Safty Bottle
 T: Temperature Indicator

을 실시할 수 있도록 구성되어 있다. 고립계 반응은 반응물인 요소와 메탄올 및 촉매 등을 한꺼번에 반응기에 주입하여 반응기 상부에서 증발되는 부분을 밸브로 차단한 상태로 반응을 실시한 경우이며, 반연속식 반응은 일정한 유량의 질소(50 cc/min)로 반응기에 흘러주면서 반응시스템의 압력을 유지하면서(back pressure regulator 사용), 배출되는 질소, 메탄올 증기, 반응생성물(암모니아 포함)은 다시 냉각시킨 후 응축된 액체는 고압 정량 주입펌프(high pressure metering pump)를 사용하여 다시 반응기 내부로 순환시키는 형태를 의미한다. 반응기 내부의 온도와 압력은 열전대 온도지시계와 디지털 압력계를 부착하여 실시간으로 측정하였으며, 반응의 진행 정도는 일정한 시간 간격으로 시료를 채취하여 GC 분석을 실시하였다. MC 및 DMC 수율은 가스크로마토그래피(GC, Donam Instrument, FID, HP-5 capillary column, 30 m × 0.25 mm × 5 μm) 분석을 실시하여 다음 식에 의해 계산하였다.

$$\text{메틸카바메이트 수율(\%)} = \frac{\text{메틸카바메이트(mol)}}{\text{투입된 요소(mol)}} \times 100$$

$$\text{디메틸카보네이트 수율(\%)} = \frac{\text{디메틸카보네이트(mol)}}{\text{투입된 요소(mol)}} \times 100$$

3. 결과 및 고찰

3-1. 고립계 고압반응기에서 요소와 메탄올로부터 MC 및 DMC 제조에 관한 금속산화물 촉매와 반응온도의 영향

Table 2에는 금속산화물 촉매를 사용한 경우와 촉매를 사용하지 않은 경우에 고립계 고압반응기하에서 요소와 메탄올로부터 MC와 DMC 제조에 관한 반응온도의 영향을 각각 나타내었으며, 반응온도는 120, 150, 180 °C로 변화시켰다. 여기서 반응압력은 메탄올의 비점 이상에서 고립계 반응을 실시하기 때문에 반응온도에 따라 메탄올의 자체 증기압에 의해 자동적으로 유지된다. 금속산화물 촉매로는 ZnO 촉매와 메조세공체 실리카(Si-MMS) 담체에 20 wt%

Table 2. Effect of reaction temperature on the yield of DMC, MC, and N-MMC under batch closed reaction system

Catalyst	Reaction temp. (°C)	MC yield (%)	DMC yield (%)	N-MMC yield (%)
ZnO	120	68.6	0.37	0
	150	86.4	1.41	0.27
	180	50.3	0.46	1.52
20% ZnO/Si-MMS	120	62.7	0.12	0.07
	150	94.3	0.61	0.17
	180	50.8	0.52	9.69
No catalyst	120	32.1	0.10	0
	150	91.0	0.46	0
	180	95.9	0.82	4.4

Reaction conditions: reaction time 6 hr, agitation speed 600 rpm, urea 0.2 mol, methanol 4.0 mol, catalyst 2.0 g.

ZnO를 담지시킨 20 wt% ZnO/Si-MMS 촉매를 사용하였다.

먼저 Table 2의 MC 수율의 결과를 살펴보면, 촉매를 사용하거나 사용하지 않는 경우에는 반응온도가 증가함에 따라 150 °C의 반응 온도에서 MC 수율은 최대치를 나타내다가 반응온도를 180 °C로 증가시키면 MC의 분해반응에 의한 부반응이 일어나 MC의 수율이 감소하는 경향을 나타내었다. 특히, 무촉매 하에서는 반응온도 150 °C에서 MC 수율은 거의 100%에 도달하였다. 따라서 반응온도가 150 °C 이상에서는 촉매를 사용하는 경우 MC 수율이 급격히 감소하여 반응온도가 높은 경우 촉매를 사용하는 것이 무 촉매에 비해 더 나쁜 결과를 나타내었다. 이러한 결과로 볼 때 무촉매의 경우에는 기존에 알려진 결과와 유사하게 촉매를 사용하지 않고도 MC로 쉽게 전환이 이루어짐을 알 수 있었다[1].

또한 동일한 조건에서 DMC 수율에 관한 반응온도의 영향을 살펴보면, ZnO 촉매가 150 °C 이하의 온도에서는 DMC 수율이 상대적으로 큰 값을 나타내었으나, 전체적으로 DMC 수율은 1.5% 이하로 매우 낮은 값을 나타내었다. 또한 문헌상 알려진 다양한 금속산화물 촉매, 폴리인산, PGDE 등을 포함한 실험을 실시한 결과, 문헌에서 제시된 DMC 수율보다 매우 낮은 값이 얻어졌다. 즉, 폴리인산 및 ZnO 촉매에 PGDE 용매를 첨가한 경우에 DMC 수율은 0.5, 0.6% 정도였으며, MC 수율은 11.5, 2.7%로 매우 낮게 나타났다. 특히, PGDE는 반응온도에서 ZnO 촉매에 의해 분해가 쉽게 일어나는 것을 GC 분석에 의해 확인하였다. 이상의 결과를 종합해 볼 때, 고압 반응에서는 반응중에 생성되는 암모니아 가스가 반응기 밖으로 배출되지 않아 열역학적으로 평형반응이 일어나 MC의 단계를 거쳐 DMC로 전환되는 반응을 억제시키며 많은 부반응을 야기하는 것을 알 수 있었다. 즉, 요소의 메탄올화 반응(methanolysis)은 많은 부반응이 일어날 수 있는데, N-메틸메틸카바메이트(N-MMC, n-methylmethyl carbamate)가 주 부반응물이었다. 이는 DMC가 아민 그룹(amine group)의 도입을 위한 강력한 메틸화 수단(methylating agent)으로 사용되기 때문에 부반응물인 N-MMC의 생성은 피할 수 없는 것으로 생각된다[5,10]. Table 3에는 N-MMC 수율에 관한 반응 온도의 영향을 나타내었는데, 반응온도가 증가함에 따라 부반응물인 N-MMC 수율은 증가하였으며, 20% ZnO/Si-MMS 촉매가 상대적으로 이 N-MMC 수율이 큰 값을 나타내었다.

Fig. 2에는 반응온도를 180로 일정하게 유지한 상태에서 ZnO 촉매를 사용하여 MC 수율과 DMC 수율에 관한 메탄올/요소의 몰비의 영향을 고찰하였다. 메탄올/요소의 비율이 증가함에 따라 DMC 및 MC의 수율은 증가하는 경향을 나타내었으나, DMC 수율의 경우에는 이 비율의 증가에도 그다지 증대되지 않은 1% 미만을 나타내었다. 반면에 MC의 수율은 이 비율이 증가함에 따라 거의 100%에 근접하는 경향을 나타내었다. 이러한 이유는 생성된 암모니아가 메탄올에 더 많이 용해되어 화학평형을 오른쪽으로 이동시키기 때문으로 추정된다. 이상의 결과로 볼 때, 요소와 메탄올과의 반응은 먼저 MC로 전환이 일어나며 이어서 DMC로 전환되는 연속반응

로 배출되지 않아 열역학적으로 평형반응이 일어나 MC의 단계를 거쳐 DMC로 전환되는 반응을 억제시키며 많은 부반응을 야기하는 것을 알 수 있었다. 즉, 요소의 메탄올화 반응(methanolysis)은 많은 부반응이 일어날 수 있는데, N-메틸메틸카바메이트(N-MMC, n-methylmethyl carbamate)가 주 부반응물이었다. 이는 DMC가 아민 그룹(amine group)의 도입을 위한 강력한 메틸화 수단(methylating agent)으로 사용되기 때문에 부반응물인 N-MMC의 생성은 피할 수 없는 것으로 생각된다[5,10]. Table 3에는 N-MMC 수율에 관한 반응 온도의 영향을 나타내었는데, 반응온도가 증가함에 따라 부반응물인 N-MMC 수율은 증가하였으며, 20% ZnO/Si-MMS 촉매가 상대적으로 이 N-MMC 수율이 큰 값을 나타내었다.

Table 3. Catalytic performance of various catalysts for the DMC synthesis from methanol and methyl carbamate at batch closed reaction system

Catalyst	MC conversion (%)	DMC yield (%)	DMC selectivity (%)
ZnO	27.5	12.1	44.0
CeO ₂	9.9	4.3	43.4
MgO	21.7	3.8	17.5
ZnCl ₂	33.3	16.2	48.6
ZrO ₂	12.5	3.2	25.6
Y ₂ O ₃	8.9	1.7	19.1
CaO	39.7	11.7	29.5
La ₂ O ₃	10.4	1.7	16.3
CaCl ₂	52	3.4	6.5

Reaction conditions: reaction temperature 180 °C, pressure 2.3 MPa, reaction time 6 hr, agitation speed 600 rpm, MC 0.2 mol, methanol 4.0 mol, catalyst 2.0 g.

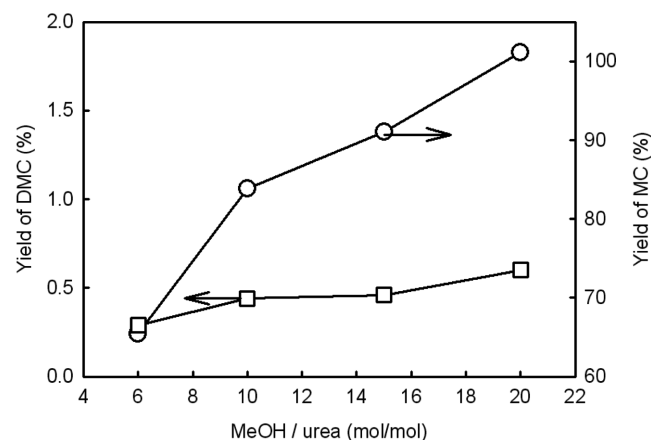


Fig. 2. Effect of MeOH/urea molar ratio on the yields of DMC and MC over ZnO catalyst. Reaction conditions: reaction temperature 180 °C, pressure 2.3 MPa, reaction time 6 hr, agitation speed 600 rpm, urea 0.2 mol, methanol 4.0 mol, catalyst 2.0 g.

(series reaction)으로 생각되며, 후자의 반응의 율속단계로 추정된다. 또한 생성된 NH_2^- 의 친핵성(nucleophilicity)의 성질이 CH_3O^- 에 비하여 매우 크기 때문에 열역학적으로 유리하지 않은 반응평형을 이동시키기 위해 발생된 암모니아는 반응중에 제거시키는 것이 필요하다고 생각된다[10].

3-2. 고압계 고압반응기에서 MC와 메탄올로부터 DMC 제조에 관한 금속산화물 촉매의 영향

Table 3에는 고압계 반응기에서 메탄올과 MC의 알콜화반응에 의해 DMC 제조에 관한 금속산화물 촉매의 영향을 나타내었다. 금속산화물 촉매로는 산,알칼리 특성을 가진 촉매를 포함하여 다양한 종류의 금속산화물 촉매(ZnO , CeO_2 , MgO , ZrO_2 , Y_2O_3 , CaO , La_2O_3)를 비롯하여 문헌상 활성이 우수한 촉매로 알려진 염소계 촉매인 ZnCl_2 , CaCl_2 촉매도 함께 검토하였다. 실험은 반응원료를 요소에서 MC로 변경하고, 반응온도는 180°C 에서 반응을 실시하였다[1]. 실험결과, MC 전환율은 염소계 촉매인 CaCl_2 촉매가 52%로 가장 우수하였으며, DMC 선택도 면에서 ZnO , ZnCl_2 , CeO_2 촉매가 40% 이상을 나타내었다. 또한 DMC 수율은 염화아연계인 ZnCl_2 촉매가 상대적으로 가장 우수하였으며, 염소계인 CaCl_2 촉매는 MC 전환율은 가장 높으나 DMC 선택도가 역으로 가장 낮아 결과적으로 DMC 수율은 낮은 결과를 나타내었다.

Fig. 3에는 사용한 촉매중에서 DMC 수율이 가장 우수한 ZnCl_2 촉매를 사용하여 촉매양 변화의 영향을 나타내었다. 촉매양이 증가함에 따라 MC 전환율은 촉매양에 따라 계속적으로 증가하는 경향을 나타내었으며, DMC 수율은 증가하는 경향을 나타내다가 어느 이상의 촉매양에서 다시 감소하는 경향을 나타내었다. 즉, 본 실험에 사용한 촉매양의 범위에서는 DMC 수율이 약 16.2% 정도까지 증가하였다. 이러한 수율의 증가의 이유로는 ZnCl_2 촉매의 경우에 반응물인 메탄올에 완전히 용해되어 이 용액상에서 Zn^{2+} 이온으로 존재하기 때문으로 생각된다[1]. 그러나 메탄올에 용해성이 거의 없는 ZnO 촉매와 CaO 촉매도 DMC 수율이 높은 것으로 보아 금속산화물 촉매의 자체 특성도 또한 반응에 상당히 큰 영향을 미치는 것으로 생각된다.

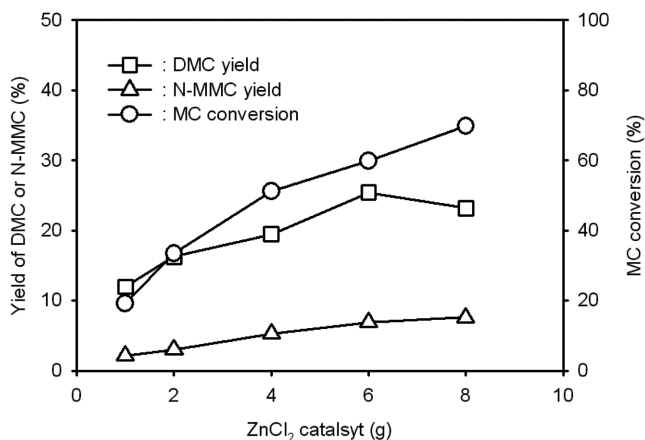


Fig. 3. Effect of Catalyst loading on the yields of DMC, N-MMC and conversion of MC over ZnCl_2 catalyst. Reaction conditions: reaction temperature 180°C , pressure 2.3 MPa, reaction time 6 hr, agitation speed 600 rpm, MC 0.2 mol, methanol 4.0 mol, catalyst 2.0 g.

Table 4. Catalytic performance of various catalysts for the DMC synthesis from methanol and urea at semi-batch reaction system

Catalyst	MC yield (%)	DMC yield (%)	N-MMC yield (%)	N-MMC/DMC (ratio)
ZnO	80.5	5.5	2.5	0.45
MgO	79.2	2.5	1.1	0.43
ZrO_2	77.3	4.7	1.7	0.41
TiO_2	80.0	1.5	1.4	0.95
CeO_2	77.1	2.4	0.5	0.46
La_2O_3	85.7	0.7	0.8	0.81
CaO	66.3	5.3	0.5	0.47
20% $\text{ZnO}/\text{Alumina}$	100	2.8	0.69	0.25
20% ZnO/TiO_2	98.1	4.5	1.32	0.29
20% ZnO/SiO_2	95.1	3.1	1.60	0.51
20% $\text{ZnO}/\text{Si-MMS}$	80.1	2.5	1.09	0.43

Reaction conditions: reaction temperature 180°C , pressure 2.3 MPa, reaction time 6 hr, agitation speed 600 rpm, urea 0.2 mol, methanol 4.0 mol, catalyst 2.0 g.

3-3. 반연속식 고압반응기에서 요소와 메탄올로부터 MC와 DMC 제조에 관한 금속산화물 촉매의 영향

Table 4에는 반연속식 고압반응기에서 요소와 메탄올로부터 MC와 DMC 제조에 관한 금속산화물 촉매의 영향을 나타내었다. 촉매로는 다양한 금속산화물 촉매(ZnO , CeO_2 , MgO , ZrO_2 , Y_2O_3 , CaO , La_2O_3)와 금속산화물 담지 촉매(20% $\text{ZnO}/\text{Alumina}$, 20% ZnO/TiO_2 , 20% ZnO/SiO_2 , 20% $\text{ZnO}/\text{Si-MMS}$) 촉매를 사용하였다. 반응은 반응기에 50 cc/min의 질소가스를 연속적으로 주입하면서 실시하였으며, 반응압력은 반응온도에 의존하여 반응기 상단의 압력조절기에 의해 일정하게 조절하였는데, 일정 이상의 압력 이상에서는 질소와 암모니아 가스 성분이 메탄올 및 생성물과 함께 기상으로 반응기 밖으로 함께 배출되었다. 따라서 이러한 배출된 성분은 냉각트랩(cooling trap)을 설치하여 가스 성분(암모니아와 질소)과 액상 성분으로 분리되며, 분리된 액상물질은 다시 정량펌프에 의해 연속적으로 반응기로 재순환되게 된다.

실험결과, 사용한 촉매중에서 MC 수율은 20 wt% ZnO 를 알루미늄에 함침한 촉매(20% $\text{ZnO}/\text{Alumina}$)가 가장 우수하였으며, 반면에 DMC 수율은 ZnO 촉매와 20% ZnO/TiO_2 촉매가 상대적으로 우수한 성능을 나타내었다. 또한 부반응물인 N-MMC의 생성으로 볼 때 사용한 촉매의 존재하에서 생성된 DMC가 반응에 참여하여 소모되는 것을 알 수 있었는데, N-MMC와 DMC의 비율, 즉, 부반응의 생성억제 비율(N-MMC/DMC)로 나타내었다. 따라서 DMC 수율 및 이 부반응의 생성억제 비율면에서 비교해 보면, CeO_2 , MgO , ZnO 및 CaO 촉매가 La_2O_3 와 TiO_2 촉매에 비해 우수한 결과를 나타내었으며, 20 wt% ZnO 를 담체에 함침한 담지 촉매 중에서는 20% ZnO/TiO_2 촉매가 N-MMC의 생성을 억제시키고 DMC 수율을 증대시켰다. 또한 이러한 반연속식 실험결과는 고압계 반응시스템의 결과(Table 2)와 비교해 볼 때, 반연속식 실험이 고압계 실험에 비해 MC 및 DMC 수율을 상대적으로 크게 향상시킴을 알 수 있었다. 이러한 이유는 암모니아를 비롯하여 반응생성물이 반응중에 반응기로부터 계속적으로 제거됨으로서 반응 열역학적 관점에서 반응이 순방향으로 진행을 원활하게 하는 역할을 하기 때문으로 추정된다.

Table 5. XRD characterization of used nano-sized catalysts

Catalyst	Structure	Length (nm)*		a/c
		a-direction (a)	c-direction (c)	
Nano ZnO	Hexagonal	46.53	157.44	0.3
Nano ZrO ₂	Monoclinic	20.66	17.65	1.2
Nano CeO ₂	Cubic	3.92		1.0

*calculated by Scherrer's equation

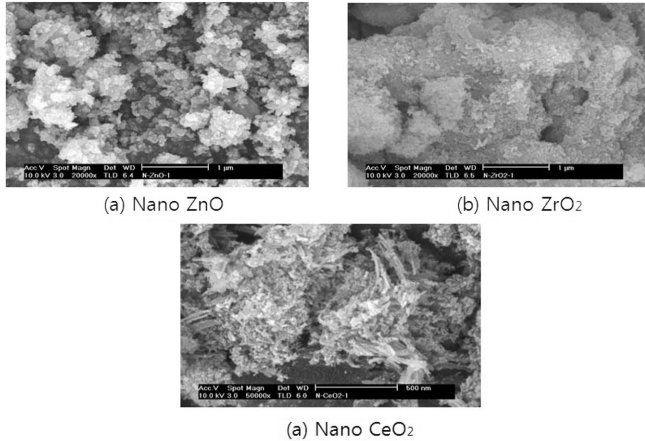


Fig. 4. TEM micrographs of nano ZnO, nano ZrO₂, and nano CeO₂ catalysts.

3-4. 반연속식 고압반응시스템에서 요소와 메탄올로부터 DMC 제조에 관한 나노금속산화물 촉매와 이온성액체의 영향

Table 5에는 제조한 대표적인 세 종류의 나노 금속산화물 촉매 (나노 ZnO와 나노 ZrO₂, 나노 CeO₂)의 XRD 분석 결과를 나타내었으며, Fig. 4에는 동일한 나노 금속산화물 촉매의 SEM 분석결과를 나타내었다. 세 종류 모두 나노 금속산화물의 결정구조를 나타내었는데, 입자형태는 나노 ZnO와 나노 ZrO₂ 촉매의 경우 장방형의 구조를 나타낸 반면, 나노 CeO₂ 촉매는 구형의 형상을 나타내었으며, 평균입자크기는 세 종류 가운데 가장 작은 3.92 nm 크기를 나타내었다.

Table 6. Catalytic performance of nano-sized catalysts under semi-batch reaction system

Catalyst		Yield (%)		
		DMC	MC	N-MMC
Nano ZnO		7.5	68.2	3.9
Nano ZrO ₂		5.8	70.2	4.2
Nano CeO ₂		2.0	69.6	2.9
	[BMIm][BF ₄]	0.8	83.0	0.4
	[BMIm][PF ₆]	0.5	82.4	1.5
	Choline[Tf ₂ N]	1.0	82.4	1.0
	[HBet][Tf ₂ N]	0.8	82.8	0.4
Nano ZnO	[BMIm][BF ₄]	8.7	73.7	4.3
Nano ZnO	[BMIm][PF ₆]	8.7	65.7	5.9
Nano ZnO	[HBet][Tf ₂ N]	9.9	66.4	6.2
Nano ZnO	Choline[Tf ₂ N]	14.5	56.4	4.5
Nano ZrO ₂	[HBet][Tf ₂ N]	7.1	53.5	6.9
Nano CeO ₂	[HBet][Tf ₂ N]	4.4	53.1	4.7

Reaction conditions: reaction temperature 180 °C, pressure 2.3 MPa, reaction time 6 hr, agitation speed 600 rpm, urea 0.2 mol, methanol 4.0 mol, catalyst 2.0 g.

Table 6에는 반연속식 고압반응시스템에서 이러한 나노 금속산화물 촉매, 이온성액체([BMIm][BF₄], [BMIm][PF₆], Choline[Tf₂N], [HBet][Tf₂N]), 나노 금속산화물 촉매와 이온성액체를 동시에 사용한 각 경우에 대해 요소와 메탄올로부터 MC 및 DMC 제조를 위한 실험 결과를 나타내었다. 여기서 이온성액체는 나노 산화물촉매의 동일한 양을 사용하였다. 실험결과, 나노입자크기의 금속산화물 촉매를 사용한 경우, 마이크로 크기의 통상의 입자크기를 사용한 촉매에 비해 DMC 수율은 세 종류 촉매 모두 향상된 결과를 나타내었으며, 나노 ZnO > 나노 ZrO₂ > 나노 CeO₂ 순이었다. 또한 나노 입자의 ZnO를 촉매로 사용한 경우, DMC 수율은 7.5% 정도였으며, MC 수율은 세 종류 모두 70% 정도로서 유사한 값을 나타내었다.

이온성액체의 첨가한 영향을 살펴보기 위해, 먼저 이온성액체만을 사용하여 실험을 실시하고, 이어서 각 나노 금속산화물 촉매에 이러한 이온성액체의 동일한 양을 첨가하여 반응을 실시하였다. 실험 결과, 음이온([BF₄], [PF₆])을 포함한 이온성액체의 경우에는 이온성액체에 포함된 음이온이 메탄올과 반응에 의해 분해되어 메톡시화합물을 형성하는 것을 GC 및 GC/MS 분석에 의해 확인하였다. 그러나 [HBet][Tf₂N] 및 Choline[Tf₂N] 이온성액체는 이러한 현상이 관찰되지 않았다.

반응실험을 살펴보면, 이온성액체를 단독으로 반응에 사용한 경우, MC 수율은 80%이상으로 거의 유사한 값을 나타내었으며, DMC 수율은 매우 낮은 1% 이내의 수준이었으며, Choline[Tf₂N] 이온성액체가 상대적으로 DMC 수율이 큰 값을 나타내었다. 이러한 결과로 볼 때, 이온성액체를 MC와 DMC의 반응에 조촉매로 사용하는 경우에 이온성액체에 포함된 음이온이 함께 사용한 촉매의 존재하에서 반응의 안정성에 크게 영향을 미치는 것으로 생각된다. 또한 이러한 나노 금속산화물 촉매와 이온성액체를 동시에 포함한 반응을 실시한 결과를 살펴보면, DMC 수율은 나노크기 입자의 금속산화물 촉매를 단독으로 사용한 경우에 비해 향상되었는데, 나노 ZnO와 Choline[Tf₂N] 이온성액체를 사용한 경우에 14.5%의 DMC 수율을 나타내었다. 이러한 이유는 이온성액체가 금속산화물 촉매와 함께 사용할 때 상승작용의 나타내는 효과로, 이러한 조촉매의 영향은 양이온의 성질에 주로 영향을 받는 것으로 생각된다. 따라서 향후 추가로 다양한 이온성액체와 촉매를 검토하여 이러한 상승작용을 야기하는 이유 및 수율 향상의 관점에서 좀 더 심도있는 연구를 수행할 예정이다.

4. 결 론

고압 반응시스템에서 요소와 메탄올의 알콜화 교환반응에 의해 MC 및 DMC 제조에 관한 금속 산화물촉매와 이온성액체의 영향을 고찰하였으며, 다음과 같은 몇 가지 결론을 얻을 수 있었다. 고압계 반응에서 요소와 메탄올로부터 MC 수율은 촉매를 사용하지 않고도 150 °C 이상의 반응온도에서 거의 100%의 MC 수율을 나타낸 반면, DMC 수율은 반응온도와 무관하게 1.5% 이하로 매우 낮게 나타내었으며, MC와 메탄올로부터 DMC 수율은 ZnCl₂ 촉매를 사용한 경우 16.3%로 가장 우수하였다. 또한 반연속식 반응에 의해 요소와 메탄올로부터 DMC 수율은 고압계 반응에 비해 증가하였는데, 동일한 금속산화물 촉매 하에서 나노 입자크기의 촉매를 사용한 경우에 마이크로 크기의 경우에 비해 DMC 수율은 약 20~30%의 증가를 보였으며, 여기에 이온성액체를 동일한 양을 추가한 경

우 DMC 수율은 증가시키는 상승효과를 나타내었다.

감 사

본 연구는 환경부("The Eco-technopia 21 project")의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며, 연구비 지원을 감사드립니다.

참고문헌

- Sun, J., Yang, B. and Lin, H., "A Semicontinuous Process for the Synthesis of Methyl Carbamate from Urea and Methanol," *Chem. Eng. Technol.*, **27**(4), 435-439(2004).
- Keller, N., Rebmann, G. and Keller, V., "Catalysts, Mechanisms and Industrial Processes for the Dimethylcarbonate Synthesis," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **317**, 1-18(2010).
- Kim, D.-W., Kim, D.-K., Kim, C.-W., Koh, J.-C. and Park, D.-W., "Kinetic Study on the Synthesis of Dimethylcarbonate by Using Immobilized Ionic Liquid Catalyst," *Korean Chem. Eng. Res.*, **48**(3), 332-336(2010).
- Kim, K.-H., Kim, D.-W., Kim, C.-U., Koh, J.-C. and Park, D.-W., "Synthesis of Dimethyl Carbonate from Transesterification of Ethylene Carbonate with Methanol Using Immobilized Ionic Liquid on Commercial Silica," *Korean J. Chem. Eng.*, **27**(5), 1441-1445(2010).
- Lin, H., Yang, B., Sun, J., Wang, X. and Wang, D., "Kinetics Studies for the Synthesis of Dimethyl Carbonate from Urea and Methanol," *Chem. Eng. J.*, **103**, 21-27(2004).
- Selva, M. and Perosa, A., "Green Chemistry Metrics: a Comparative Evaluation of Dimethyl Carbonate, Methyl Iodide, Dimethyl Sulfate and Methanol as Methylating Agents," *Green Chem.*, **10**, 457-464(2008).
- Lee, Y.-S., Koh, J.-C., Kim, B.-S., Kim, K.-J. and Koo, K.-K., "The Effect of Deposited Metal in Mixed Oxide Catalyst($Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$) on Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate from CO_2 and Methanol," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**(7), 1-6(2003).
- Sakakura, T. and Kohno, K., "The Synthesis of Organic Carbonate from Carbon Dioxide," *Chem. Commun.*, 1312-1330(2009).
- Delledonne, D., Rivetti, F. and Romano, U., "Developments in the Production and Application of Dimethylcarbonate," *Applied Catalysis A: General*, **221**, 241-251(2001).
- Wang, M., Wang, H., Zhao, N., Wei, W., Sun, Y., "High-Yield Synthesis of Dimethyl Carbonate from Urea and Methanol Using a Catalytic Distillation Process," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 2683-2687(2007).
- Zhao, W., Wang, F., Peng, W., Zhao, N., Li, J., Xiao, F., Wei, W. and Sun, Y., "Synthesis of Dimethyl Carbonate from Methyl Carbonate and Methanol with Zinc Compounds as Catalysts," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 5913-5917(2008).
- Wang, X., Yang, B., Wang, D. and Zhai, X., "Reactive Rectifying for Producing Dimethyl Carbonate," *Chem. Eng. J.*, **122**, 15-20(2006).
- Kim, D.-W., Kim, C.-U., Koh, J.-C. and Park, D.-W., "Synthesis of Dimethyl Carbonate from Ethylene Carbonate and Methanol Using Immobilized Ionic Liquid on Amorphous Silica," *J. Ind. Eng. Chem.*, **16**, 474-478(2010).
- Dharman, M. M., Ju, H.-Y., Shim, H.-L., Lee, M.-K., Kim, K.-H. and Park, D.-W., "Significant Influence of Microwave Dielectric Heating on Ionic Liquid Catalyzed Transesterification of Ethylene Carbonate with Methanol," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **303**, 96-101(2009).
- Nockmann, P., Thijs, B., Pittois, S., Thoen, J., Glorieux, C., Hecke, K. V., Meervelt, L. V., Kirchner, B. and Binnemans, K., "Task-Specific Ionic Liquid for Solubilizing Metal Oxides," *J. Phys. Chem. B*, **110**, 978-992(2006).
- Kim, C.-U., Kim, Y.-S., Chae, H.-J., Jeong, K.-E., Jeong, S.-Y., Jun, K.-W. and Lee, K.-Y., "Effect of Cobalt Catalyst Type and Reaction Medium on Fischer-Tropsch Synthesis," *Korean J. Chem. Eng.*, **27**, 777-784(2009).
- Li, Z., Shkilnyy, A. and Taubert, A., "Room Temperature ZnO Mesocrystal Formation in the Hydrated Ionic Liquid Precursor (ILP) Tetrabutylammonium Hydroxide," *Crystal Growth & Design*, **8**(12), 4526-4532(2008).