

Methanol과 CO₂로부터 디메틸카보네이트의 직접합성서은실 · 박노국 · 장원철 · 이태진[†] · 이병권*

영남대학교 응용화학공학부

*한국과학기술연구원 환경·공정연구부

(2001년 8월 1일 접수, 2001년 10월 9일 채택)

Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate from Methanol and Carbon Dioxide

Eun-Sil Seo, No-Kuk Park, Won-Chul Chang, Tae-Jin Lee[†] and Byung-Gwon Lee*

School of Chemical Engineering & Technology, Yeungnam University, Kyungsan 712-749, Korea

*Environmental & Process Technology Division, KIST, Seoul 136-791, Korea

(Received 1 August 2001; accepted 9 October 2001)

요 약

메탄올과 CO₂로부터 디메틸카보네이트(DMC)의 직접합성은 간단한 공정이고, 독성이 적고 가격이 싼 CO₂를 활용하기 때문에 가장 매력적인 대체공정으로 주목을 받고 있다. 그러나, 직접합성은 열역학적 평형의 제약을 강하게 받는 가역반응이다. CeO₂ 또는 Ce_{1-x}Zr_xO₂ 촉매를 사용하여 선택성이 뛰어나게 메탄올과 CO₂ 만으로 DMC를 합성하였다. DMC의 수율은 반응 온도 150 °C까지는 증가하였고 그 이상의 온도에서는 감소하였다. CO₂와 메탄올의 농도 역시 DMC 수율에 명백한 영향을 보였다. 촉매들의 산-염기의 이원기능이 DMC 형성과 관련이 있으며, 다양한 실험결과로부터 DMC 형성에 대한 반응기구를 제안하였다.

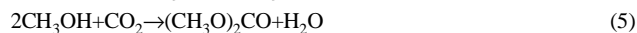
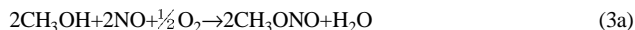
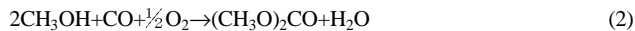
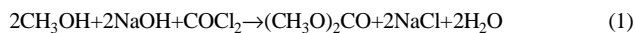
Abstract – The direct synthesis of dimethyl carbonate(DMC) from methanol and CO₂ is considered to be the most attractive alternative route due to its simple process, less toxicity and the low-cost of CO₂. Unfortunately, the direct synthesis is a reversible reaction and is strongly limited by thermodynamic equilibrium. DMC was synthesized from methanol and CO₂ with high selectivity using CeO₂ or Ce_{1-x}Zr_xO₂ catalysts. The yield of DMC increased with the reaction temperature, reached maximum at 150 °C, and decreased above 150 °C. The concentration of CO₂ and methanol showed also an obvious influence on yield of DMC. The acid-base bifunction on catalysts was related to the DMC formation. The formation mechanism of DMC was proposed based on the experimental results.

Key words: Dimethyl Carbonate, Methanol, Carbon Dioxide, CeO₂, Ce_{1-x}Zr_xO₂

1. 서 론

Dimethyl Carbonate(이하 DMC)는 카르보닐화제, 메틸화제, 옥탄가향상제로써 polycarbonate 수지와 polyurethane의 제조, 의약품·농약의 중간체 합성, 가솔린 첨가제에 다양하게 이용되고 있으며, 전자부품 산업과 자동차 산업의 발전으로 인해 그 수요량도 급격하게 커지고 있다.

지금까지 알려진 기존의 DMC 제조방법을 반응식으로 나타내면 다음과 같다.



메탄올과 phosgene의 반응을 이용한 합성방법인 반응식 (1)은 공정도 일부 및 부산물 등의 전 공정상에서 phosgene의 유해성으로 인해 환경오염 측면에서 상당히 큰 문제점을 유발시켜 왔다. 이러한 phosgene 대체공정의 일환으로 메탄올의 oxidative carbonylation을 이용한 메탄올 산화법[반응식 (2)]에 의한 ENIChem 공정과 산화질소를 매개로 하는 Methylnitrite 법[반응식 (3)]에 의한 Ube 공정이 상용화되었다. 또한 에스테르 교환법[반응식 (4)]에 대한 연구가 매우 활발하게 진행되고 있다. 이외에 epoxides, 암모니아, alkyl chlorides, trimethyl orthoacetate 또는 tert-amines과 acetylene 등을 매개로 한 coupling 반응에 의하여 CO₂와 메탄올로부터 DMC를 제조하는 공정들이 다수 보고되어 있다[1].

Phosgene를 탈피한 이러한 제조공정들이 유독물질인 CO를 사용하거나, 다단계 공정으로 구성되어 있기에 메탄올과 CO₂에 의한 직접합성법[반응식 (5): one step]에 관한 관심이 국내외적으로 집중되고 있다. 값

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: tjlee@yu.ac.kr

싼 원료인 CO_2 를 사용하기 때문에 직접합성법이 가장 매력적이다. 또한 직접합성법은 지구온난화 물질로 인식되고 있는 이산화탄소를 이용함에 따라 이산화탄소의 재이용에 관한 환경친화적인 신기술로 그 의미가 매우 크다.

메탄올과 CO_2 로부터 DMC의 직접합성은 수율에 있어서 평형에 제약을 받는 것으로 알려져 있다. 반응식 (5)의 ΔG 값이 100°C 에서 12.2 kcal/mol 이고 500°C 에서 30.2 kcal/mol 로 보고되어 있으므로 [1] DMC의 수율은 크지 않을 것으로 예상된다. 이론적인 계산에 의한 평형전환율이 매우 낮으며 반응온도가 낮을수록 유리하다고 밝혀져 있다 [2]. 따라서 본 연구에서는 DMC의 직접합성의 가능성을 타진하고, DMC 수율을 증대시킬 수 있는 촉매를 개발하고자 하였다.

2. 실험

2-1. 실험시료 및 촉매

메탄올[Kanto Chemical, 99.8%]과 CO_2 [국내산, 99.99%]는 더 이상의 정제없이 사용하였다. DBTM[dibutyl-tin-dimethoxide, $(\text{Bu})_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$, Aldrich사], DBTO[dibutyl-tin-oxide, $(\text{Bu})_2\text{SnO}$, Acros organics사, 98%], $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 [Junsei Chemical Co., Ltd.], TiO_2 , K_2CO_3 [Duksan pure chemical, 99.5%], CeO_2 [Engelhard사, 표면적 $170 \text{ m}^2/\text{g}$, 세공용적 $0.20\text{--}0.23 \text{ cm}^3/\text{g}$, 평균세공직경 10 nm] 등의 촉매를 사용하였고, 고체 촉매들은 미세 분말로 하여 사용하였다.

또한 CeO_2 와 ZrO_2 의 복합금속산화물 촉매는 Fig. 1과 같이 cerium nitrate hexahydrate [$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich Chem.]와 zirconium nitrate oxide dihydrate [$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Kanto Chem.]를 전구체로 하여 citric complexation technique로 $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 형태의 몇 가지 촉매를 제조하여 사용하였다. 촉매들의 특성분석을 위하여 XRD spectra(D/MAX-2500, Rigaku) 및 BET 표면적(ASAP 2010, Micromeritics)을 측정하였다.

2-2. 반응성 측정

전형적인 DMC 직접합성 실험은 메탄올과 적당량의 촉매를 100 ml의 stainless steel autoclave에 집어넣고, 자석교반기로 교반을 행하면서 CO_2 로 여러 번 purge하여 반응기 내에 산소가 없도록 한 후 상온에서 원하는 압력에 도달할 때까지 CO_2 를 채운다. 그 다음에 반응온도까지 승온하여 원하는 반응시간 동안 유지시킨 후 상온으로 냉각하여 가스 및 액체를 기체크로마토그래피(Shimadzu 14-B, FID 및 TCD)로 분석하였다. 본 연구에서는 기체에서는 CO_2 이외의 성분이 관찰되지 않았고 액체성분에는 반응조건에 따라 methyl formate 또는 dimethyl ether 등의 부산물이 소량 관찰되었다.

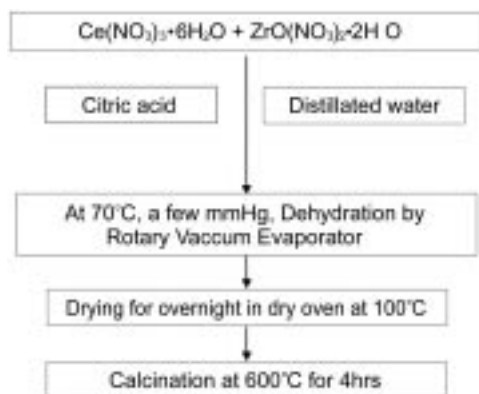


Fig. 1. Flow-chart of preparing the $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ catalysts.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. DMC 직접합성의 기초 연구

메탄올과 CO_2 로부터 DMC의 직접합성에서는 메탄올과 CO_2 의 활성화가 촉매표면에서 어떻게 진행되는지 하는 것이 가장 중요한 관건이다. 메탄올의 활성화가 중요한 것인가 혹은 CO_2 의 활성화가 중요한 것인가에 따라 반응기구가 달리 제시될 수 있다. DMC의 구조식에서 판단하면 합성의 가능성은 두 가지로 생각해 볼 수 있다. 첫째, CO_2 가 해리되지 않는다면 메탄올은 촉매표면에서 메톡시기와 메틸기와의 해리에 각각 필요한 서로 다른 활성점들이 있어야 가능하다. 둘째, CO_2 가 촉매표면의 서로 다른 활성점에 수평적으로 흡착되었다가 다른 생성물인 H_2O 이 먼저 생성됨에 따라 활성화된 CO 로 해리흡착되어 반응에 참여한다면 메탄올은 단순히 메톡시기로만 해리되면 된다. 이러한 서로 상치되는 관점을 해결하기 위하여 문헌을 참고하여 직접 다양한 실험을 수행하였다.

메탄올과 CO_2 로부터 DMC의 직접합성에 관해서는 여러 가지 문헌에서 [2-6] 수율은 극히 낮지만 가능한 것으로 밝혀져 있다. CO_2 가 염기성 산화물의 표면에서 해리하지 않은 상태로 carbonate를 형성하고 [7], 메탄올에서 메틸기를 공급하기 위해서는 산점이 필요하므로 DMC의 합성에는 산점과 염기점을 동시에 갖는 촉매가 사용되어야 한다고 알려져 있다 [6]. 따라서 본 연구에서의 전략은 산성 산화물, 염기성 산화물, 양쪽성 산화물을 촉매로 하여 각각의 반응성을 비교하여 보고, 가장 우수한 촉매에 대하여 수율 증대방안을 강구하고자 하였다.

촉매를 사용하지 아니한 무촉매 합성에서는 DMC의 생성이 전혀 진행되지 않았다. 특히 [8]에서 우수한 촉매로 알려져 있는 DBTM의 양을 변화시키면서 실험한 결과 Fig. 2에서와 같이 DMC가 0.149-0.692 mmol 생성되어 촉매반응이 가능함을 관찰하였다. 사용된 DBTM의 양의 증가에 따라 DMC 수율은 증가하지만 사용량에 따라 증가폭은 점차로 줄어들어 일정해지려는 경향을 보이고 있다. 이때의 실험조건은 메탄올 247 mmol, CO_2 110 mmol로 하고 반응온도는 150°C , 반응시간은 2시간이었다. 이러한 결과는 특히 [8]에 밝혀져 있는 조건(메탄올 247 mmol, DBTM 0.5 g, 100°C , 24시간)에서 DMC가 0.95 mmol 정도 생성된다는 결과와 비교할 만하다.

또한 산화물 상태인 DBTO를 반응기에 넣어도 DBTM과 유사한 결과를 얻을 수 있었다. 반응 완료 후 고체물질(DBTO)이 전혀 관찰되지 않았다. 이러한 결과는 반응중에 DBTO가 과량으로 존재하는 반응물인 메탄올과 반응하여 먼저 DBTM이 합성되고 합성된 DBTM이 촉매로

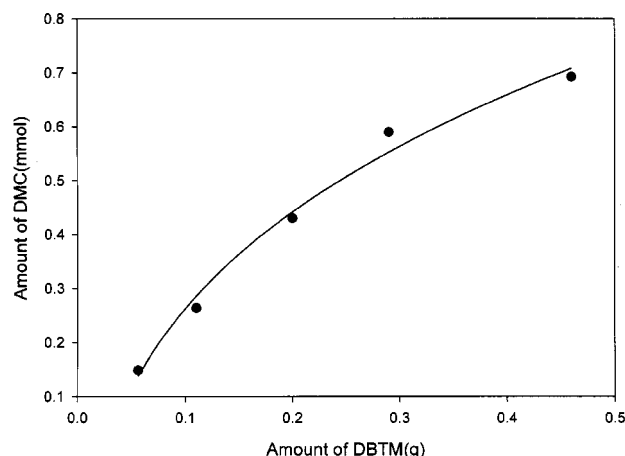
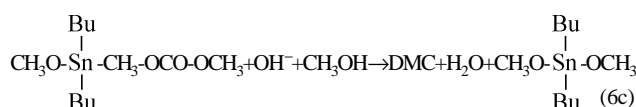
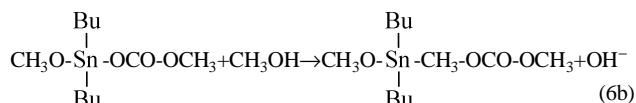
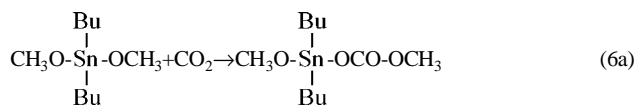


Fig. 2. Effect of catalyst(DBTM) amount on DMC synthesis.

Reaction conditions: 150°C , 2 h, and $\text{CH}_3\text{OH} : \text{CO}_2 = 247 : 110 \text{ mmol}$.

반응에 관여한다는 것을 시사하고 있다. 이는 Mg 분말을 집어넣어 먼저 Mg(OCH₃)₂를 만들고 이 촉매가 DMC를 합성한다는 Qi 등[2]의 연구결과로 설명할 수 있다. 그들에 의하면 Mg-O에 CO₂가 삽입되어 중간체로 CH₃O-Mg-OCO-OCH₃(magnesium methoxymethyl carbonate)가 형성되며, 계속적으로 메탄올과 반응하여 DMC와 Mg(OCH₃)₂를 생성하며, 반응 중에 촉매인 Mg(OCH₃)₂의 양은 변하지 않는다고 하였다. 이러한 해석결과를 본 연구에 적용하여 보면 DMC의 직접합성은 다음과 같은 반응단계로 일어난다고 볼 수 있다.



이러한 반응기구는 촉매에 CO₂는 해리되지 않고 삽입(6a)되어 carbonate기를 형성하며, 메탄올은 메틸기로 해리(6b)될 뿐만 아니라 메톡시기로도 해리(6c)된다는 것을 나타내고 있다. 이미 메톡시기를 포함하고 있는 유기금속메톡사이드 촉매에서는 메틸기를 공급하는 반응단계인 (6b)가 율속단계라고 추측된다. 형성된 중간체인 carbonate기에서 메틸포메이트가 부산물로 나타날 수 있다. 촉매량을 증가시키거나 반응온도를 증가시킬 경우에 소량의 메틸포메이트가 부산물로 생성된 본 연구의 결과는 위의 반응단계의 타당성을 보여주고 있다.

Table 1에서 보는 바와 같이 대표적인 산성 산화물 촉매로 γ -Al₂O₃를 사용한 결과는 무촉매 합성과 마찬가지로 DMC가 전혀 생성되지 않았다. 문헌에서 가능한 촉매로 알려진 염기성 물질로 ZrO₂, TiO₂, K₂CO₃를 사용한 결과는 미미한 양이지만 DMC가 생성되었다. 양쪽성 산화물인 CeO₂를 사용한 경우에는 DBTM을 촉매로 사용한 경우와 버금갈 정도의 DMC가 생성되었다. 이상의 결과와 CeO₂와 같은 양쪽성 촉매에서 DMC의 수율이 높게 나타난 결과로부터 다음과 같은 추론을 해 볼 수 있다. 염기점에서 CO₂의 삽입이 진행되고 메탄올로부터 메톡시기로 떨어지는 경향은 염기점에서, 메틸기로 떨어지는 경향은 산점에서 진행되어 DMC가 합성될 것으로 판단되므로 DMC의 합성에는 염기점과 산점 혹은 적어도 염기점이 필요하다는 것을 알 수 있다.

3-2. CeO₂ 촉매에 대한 실험변수의 영향

성능이 우수하게 나타난 CeO₂ 촉매를 선택하여 다양한 실험을 수행하였다. 먼저 실험장치의 건전성과 재현성 여부를 알아보기 위하여 동일한 실험조건에서 5번의 실험을 수행한 결과 10%의 오차범위에서 거의 대등한 결과치를 얻었다. 따라서 실험변수의 영향에서 실험오차의

Table 1. Results of DMC synthesis over various catalysts(Reaction conditions: 150 °C, 2 h, and CH₃OH : CO₂=247 : 110 mmol)

Catalyst(amount)	Amount of DMC formation(mmol)
ZrO ₂ (0.05 g)	0.007
TiO ₂ (0.05 g)	0.012
K ₂ CO ₃ (0.05 g)	0.005
γ -Al ₂ O ₃ (0.05 g)	-
DBTO(0.05 g)	0.151
DBTM(0.2 g)	0.430
CeO ₂ (0.2 g)	0.448

기여를 최소한으로 하기 위한 방편으로 여러 번 반복실험에 의한 의미 있는 평균치를 취하여 결과를 해석하였다.

CeO₂ 촉매량을 변화시킨 실험결과를 Fig. 3에 나타내었다. 반응온도를 150 °C로 유지시키고 메탄올 247 mmol, CO₂ 110 mmol로 고정시킨 결과는 촉매량의 증가에 따라 DMC의 수율은 증가하다가 다시 감소하는 경향을 나타내고 있다. 촉매량의 증가에 따라 DMC 수율이 감소하는 경향은 다른 연구자의 결과들[4, 9]에서도 관찰되고 있다. 이러한 결과는 DMC의 합성에 알맞는 최적의 촉매량이 존재한다는 것을 시사하며, 최적의 촉매량 보다 많아지면 부반응에 의한 부산물들(메틸포메이트 및 디메틸에테르)의 생성이 관찰되었다. 이에 수반하여 촉매량이 과다할 때 생성물의 색깔이 다소 짙어지는 결과를 나타내는 것도 다른 연구자의 결과[4]와 일치되고 있다. 또한 통상적인 2시간의 반응을 20시간으로 증가시킨 결과에서도 DMC의 수율이 오히려 줄어들고 촉매색깔이 짙어지는 현상을 나타내었다.

메탄올(247 mmol)과 CO₂(110 mmol) 및 CeO₂ 촉매(0.1 g)의 양을 고정시키고 반응온도를 변화시켜 생성된 DMC 양의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 반응온도가 150 °C까지는 DMC의 양이 증가하다가 더 이상의 높은 온도에서는 오히려 줄어들었다. 이러한 연구결과는 DMC 최대

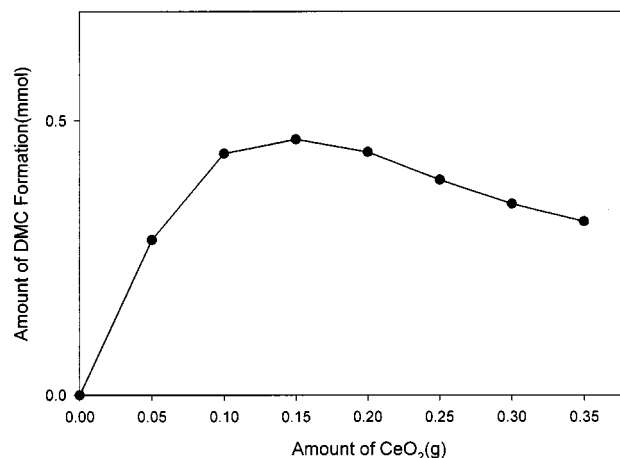


Fig. 3. Effect of catalyst(CeO₂) amount on DMC synthesis.

Reaction conditions: 150 °C, 2 h, and CH₃OH : CO₂=247 : 110 mmol. Catalyst calcination temperature: 400 °C.

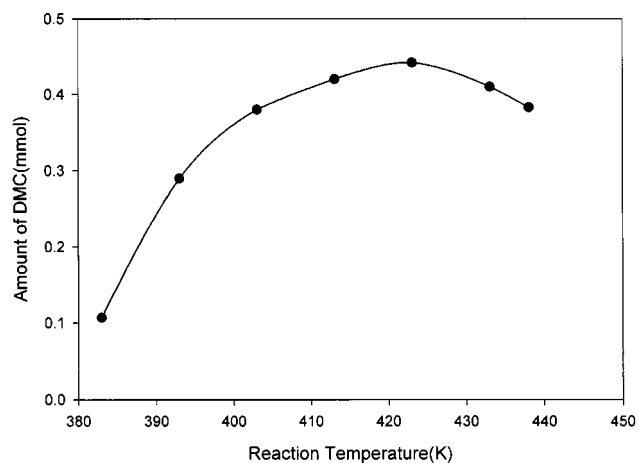


Fig. 4. The dependence of DMC formation on reaction temperature over CeO₂ catalyst.

Reaction conditions: 2 h, CH₃OH : CO₂=247 : 110 mmol, and CeO₂ weight=0.1 g. Catalyst calcination temperature: 400 °C.

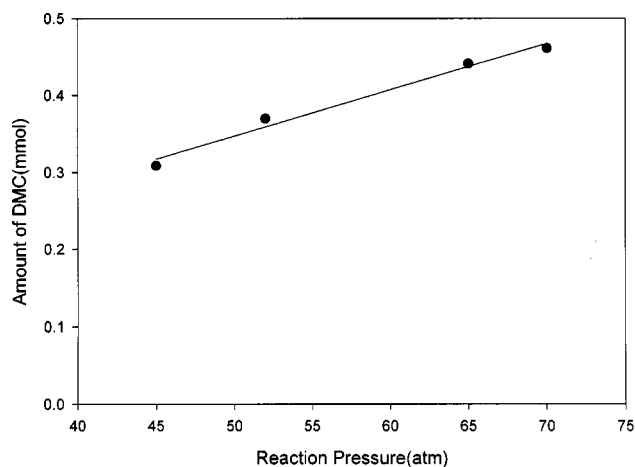


Fig. 5. The dependence of DMC formation on CO_2 pressure over CeO_2 catalyst.

Reaction conditions: 150°C , 2 h, CH_3OH =247 mmol, and CeO_2 weight=0.1 g. Catalyst calcination temperature: 400°C .

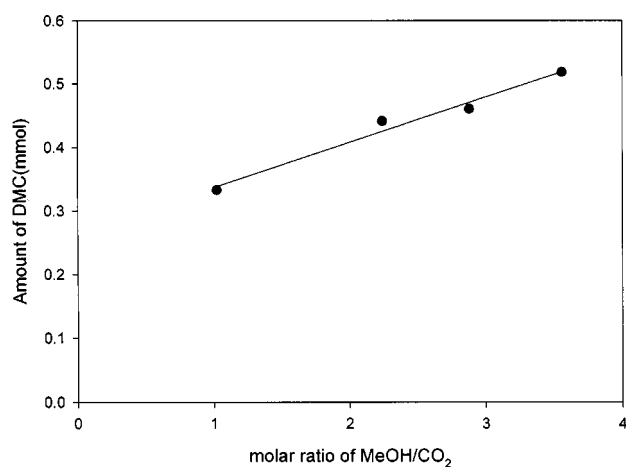


Fig. 6. The dependence of DMC formation on MeOH/CO_2 molar ratio over CeO_2 catalyst.

Reaction conditions: 150°C , 2 h, CO_2 initial pressure=30 atm, and CeO_2 weight=0.1 g. Catalyst calcination temperature: 400°C .

생성온도에서 다소의 차이가 있지만 거의 모든 연구자들의 결과들과 잘 일치하고 있다. Qi 등[2]은 180°C 이상에서는 DMC가 분해되기 때문에 수율이 감소한다고 설명하는데 반하여, Tomishige 등[6, 10]은 170°C 이상에서는 열역학적으로 평형의 제약을 받는다고 설명하였다. 고와 김[3]은 170°C 이상에서, 김 등[4]은 140°C 이상에서 수율이 감소하는 결과를 발표하였다. DMC의 직접합성반응은 발열반응(500°C 에서 $\Delta H = -5.6$ kcal/mol)이라 알려져 있고[1], 100°C 와 500°C 에서 각각 알려져 있는 ΔG 값으로부터 실험 온도 구간에서의 평균적인 ΔH 값이 -4.6 kcal/mol로 계산되었기에 발열반응으로 진행됨을 알 수 있다. 발열반응으로 진행되는 반응의 열역학적 평형전환율의 계산에서는 반응온도가 높으면 평형의 제약을 받아 수율이 낮아질 수 있다. 따라서 DMC 직접합성반응은 150°C 이하의 온도에서는 생성속도에 의해 좌우되고, 그 이상의 온도에서는 열역학적 평형에 제약을 받는다고 주장할 수 있다.

CeO_2 촉매량(0.1 g) 및 반응온도를 150°C 로, 메탄올의 양을 247 mmol로 고정시키고 CO_2 의 양의 변화(압력의 변화)에 대한 DMC 생성량의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. CO_2 양의 증가에 따라 생성된 DMC의 양 또한 증가하였다. CO_2 주입량 또는 압력의 증가에 따라 DMC의 수율이 증가하는 것도 다른 연구자들의 결과와 잘 일치하는 일반적인 경향이다. 또한 CO_2 의 양 또는 반응압력(P_{CO_2})에 대하여 대략적으로 1차 반응의 특성을 나타내고 있다. Tomishige 등[6, 10]도 DMC 합성반응이 평형의 제약을 받지 않는 구간에서는 CO_2 에 대하여 1차 반응이라고 발표하였다. Zhao 등[11]은 초임계 영역에서 9.3 MPa의 CO_2 압력까지는 DMC 수율이 증가하지만 그 이상의 압력에서는 감소함을 보인데 반하여, 김 등[4]은 300 bar 까지도 지속적으로 수율이 증대한다고 발표하였다. 초임계 영역이 아닌 본 연구의 실험구간에서는 CO_2 압력이 증가할수록 CO_2 흡입에 의하여 형성되는 반응중간체인 methoxy carbonates를 훨씬 잘 형성[10]하기 때문에 DMC 수율이 증가한다고 여겨진다.

CeO_2 촉매량(0.1 g) 및 반응온도를 150°C 로, 상온에서 CO_2 초기압력을 30기압으로 유지시키고 메탄올/ CO_2 몰비의 변화량에 대한 DMC 생성량의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 메탄올/ CO_2 의 몰비의 증가에 따라 DMC의 생성량은 증가하였다. 이는 CO_2 량을 거의 일정하게 유지시키고 메탄올을 증가시킨 결과이므로 Le Chatelier 원리에서 기대되는 결과이다. 그러나, 메탄올의 양을 고정시킨 메탄올/ CO_2 몰비에 따른 DMC 생성량은 감소하는 경향(Fig. 5참조)과 구별되어야 한다. 메탄올의 양을 고정시킨 Fig. 5의 결과는 형성된 메톡사이드에 CO_2 의 흡입효과를 보

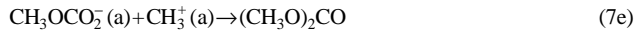
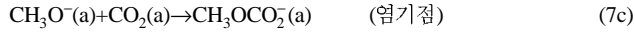
인다면, CO_2 량을 거의 고정시킨 Fig. 6의 결과는 단순히 투입된 메탄올의 양의 증가에 따라 수율이 증가된 결과를 나타낸다. 다시 말하면 메탄올/ CO_2 몰비에 따라 메탄올 전환율이 줄어들지만 투입된 메탄올의 양이 많기 때문에 DMC 생성량은 증가하는 것으로 나타난 것이다. 반응물 농도의 영향을 명확하게 하기 위하여 Fig. 5와 6의 결과로부터 관측된 메탄올 전환율 및 DMC 생성량을 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 반응속도의 농도의존성을 종합적으로 판단하면 대략적으로 CO_2 에 대해서는 1차로 메탄올에 대해서는 0.5차를 나타내는 것으로 보아 본 연구에서는 메탄올의 흡착세기가 CO_2 의 흡착세기 보다 강하다는 것을 나타내고 있다. 이러한 반응물간의 서로 다른 농도의존성으로부터 CO_2 는 해리되지 않고 흡착을 하며 메탄올은 해리흡착을 한다는 것을 간접적으로 유추할 수 있다. 반응물 사이의 흡착세기의 이러한 차이는 Tomishige 등[10]의 연구결과와 잘 일치하고 있다. 그들에 따르면 반응의 중간체라 여겨지는 methoxy carbonate는 CO_2 를 먼저 흡착시키고 메탄올을 흡착할 때에 비하여 메탄올을 먼저 흡착시키고 CO_2 를 흡착할 때가 훨씬 더 쉽게 또한 많이 생성된다. 따라서 메탄올이 먼저 촉매표면에서 해리흡착에 의하여 메톡사이드를 형성하고 뒤이어 CO_2 가 삽입된다는 것을 시사하고 있다.

이러한 실험결과를 바탕으로 하여 반응기구를 논한다면 CeO_2 촉매에서는 이미 메톡시기를 함유하고 있는 DBTM 촉매와 다른 반응기구로

Table 2. Effect of the reactant concentration on DMC synthesis over CeO_2 catalyst calcined at 400°C (Reaction conditions: 150°C , 2 h, and CeO_2 weight=0.1 g)

Reactants (mmol)		$\text{CH}_3\text{OH}/\text{CO}_2$ ratio	Amount of DMC (mmol)	CH_3OH Conversion (%)
CO_2	CH_3OH			
74	247	3.38	0.31	0.25
92	247	2.68	0.37	0.30
110	247	2.25	0.44	0.36
129	247	1.91	0.46	0.37
117	123	1.05	0.33	0.54
114	185	1.62	0.35	0.38
110	247	2.25	0.44	0.36
104	309	2.97	0.46	0.30
101	371	3.67	0.52	0.28

반응이 진행될 것임을 알 수 있다. 위의 다양한 실험결과로부터 염기점과 산점을 동시에 갖고 있는 양쪽성 산화물인 CeO₂ 촉매에서의 DMC 직접합성의 반응기구를 다음과 같이 제시할 수 있다[10].



먼저 염기점에서 메탄올이 메톡시기로 활성화(7a)되고, CO₂는 해리되지 않고 활성화되어 삽입에 의하여 중간체인 methoxy carbonate를 형성(7b 및 7c)하고, 산점에서 메탄올이 다르게 활성화된 메틸기의 공급(7d)을 받아 DMC를 생성(7e)하는 것이라고 말할 수 있다. 염기점에서의 활성화는 비교적 쉽게 진행되지만 산점에서의 메틸기의 공급이 반응을 좌우할 것이라 판단되어[10] (7d) 및 (7e) 단계가 연속단계라 여겨진다. DMC의 직접합성반응은 이처럼 이웃한 염기점과 산점의 조화협동(7e)으로 진행된다고 할 수 있다. 또한 CO₂의 압력이 증가되면 중간체인 methoxy carbonate의 빠른 형성(7c)에 의하여 DME 등의 부산물 생성이 억제되어 DMC의 선택도가 높아지게 된다는 것을 알 수 있다. 그러나 염기점과 산점의 조화에 의하여 메탄올이 메틸기(염기점)와 OH⁻(산점)로 해리된다는 주장[12]도 있으므로 제시된 반응기구의 타당성을 완벽하게 검증할 수는 없지만 분명한 것은 DMC의 합성에는 염기점과 산점의 작용이 모두 필요하다는 것이다.

반응이 완료된 촉매를 여과하여 BET 및 XRD로 관찰한 결과 표면적 변화 및 구조변화가 거의 없음을 알 수 있었다. 따라서 촉매의 재사용 여부를 알아보기 위하여 여과 및 소성을 행하여 반복실험을 행하였다. 실험결과 수율이 비슷하거나 오히려 약간 증가하는 것으로 나타나 촉매의 재사용이 가능함이 판명되었다.

3.3. Ce_{1-x}Zr_xO₂ 복합산화물 촉매의 반응성

DMC의 직접합성반응은 메탄올이 산화가 되고 CO₂는 환원이 되어야 하는 산화-환원과정이 동시에 진행[3]되어야 한다. 따라서 우수한 산소 저장성(oxygen storage)을 갖는 CeO₂에 빠른 산소이동성(oxygen mobility, release capacity)을 갖는 ZrO₂의 기능을 동시에 부여한 복합산화물을 제조하여 촉매효과를 실험하고자 하였다. Ce : Zr 몰비에 따른 citric complexation technique로 제조된 복합산화물의 구조 및 적절한 고용체(solid-solution)의 제조 여부를 확인하기 위하여 Ce_{1-x}Zr_xO₂(x=0.0, 0.1, 0.2, 0.5, 0.8, 1.0)를 제조 후 XRD로 분석하였다. CeO₂는 산소저장성 측면에서 우수한 산화물로 잘 알려져 있고, 여기에 ZrO₂를 첨가하여 Ce_{1-x}Zr_xO₂ 복합산화물을 만들 경우 고온에서 CeO₂의 소결에 의한 표면적 감소를 막아주는 열적 안정성 향상을 기할 수 있을 뿐만 아니라, CeO₂의 입방정계(cubic) 구조에서 ZrO₂의 정방정계(tetragonal) 구조로의 결정구조 변화를 수반할 것이므로 산소이동성의 향상을 기대할 수 있다[13-22]. 즉 복합산화물 Ce_{1-x}Zr_xO₂에서 x값이 커지면 산소이동성(oxygen availability)은 감소하지만 산소이동성이 증가하므로 산소이동성과 산소저장성의 조합으로 나타내어질 수 있는 산소저장능력(oxygen storage capacity) 상의 최적 조성 x가 존재할 가능성이 있다. 이러한 조성변화는 CO₂와 메탄올의 흡착현상을 변화시켜 DMC 수율에 영향을 미칠 것이라고 판단된다.

XRD 분석결과는 Fig. 7과 같은 형상을 보여주는데 (111), (200), (220), (311)의 4개의 주 결정면을 가지는 fluorite 구조의 Ce_{1-x}Zr_xO₂로서 복합산화물의 고용체에서는 CeO₂, ZrO₂의 특성 피크들이 나타나지 않는 것으로 보아 적절한 복합산화물이 제조된 것으로 확인되었다. Zr의 몰비가 증가될수록 2θ가 증가하는 방향으로 (111)을 포함한 모든 결정면들이

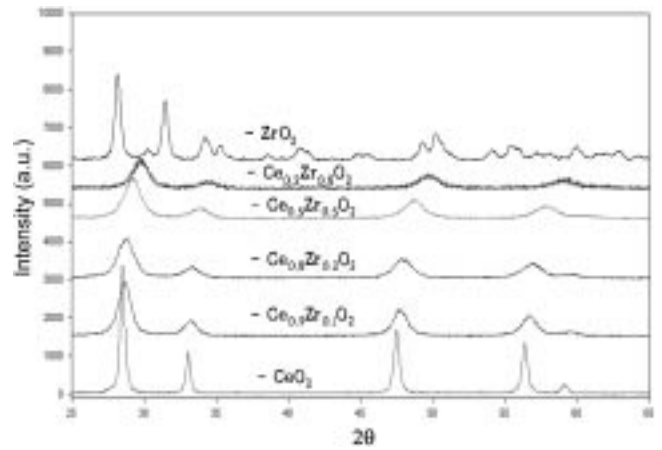


Fig. 7. XRD patterns of Ce_{1-x}Zr_xO₂ catalysts calcined at 600 °C.

전위(shift)함을 알 수 있다. 이것은 산소저장성의 역할을 하는 CeO₂에 ZrO₂가 첨가됨으로써 구조적인 변화가 생기고 이로 인하여 산소이동성의 증가를 나타낸다는 이전의 연구결과들[23, 24]과 잘 일치하고 있다.

XRD 피크에서 2θ-28.52, 33.06은 입방정계 CeO₂를 2θ-30.26, 34.22, 35.26은 정방정계 ZrO₂의 특성 피크값을 보여주고 있다. CeO₂에 ZrO₂를 10%, 20%, 50%, 80% 첨가했을 경우 ZrO₂ 상의 분리가 보이지 않지만, 10%(x=0.1) ZrO₂를 첨가했을 경우 CeO₂의 특성 피크 2θ가 28.52→28.70, 33.06→33.28로 각각 전위했고, 20%(x=0.2) ZrO₂를 첨가한 경우 28.52→28.86, 33.06→33.34로, 50%(x=0.5) ZrO₂를 첨가했을 경우 28.52→29.32, 33.06→33.88로, 80%(x=0.8) ZrO₂를 첨가했을 경우 28.52→30.52, 33.06→34.36로 2θ가 증가하였다. CeO₂에서 예리했던 피크들이 전반적으로 넓어지면서 강도가 낮아졌다. 이는 Zr 함량이 과다하게 증가하면 입방정계 구조에서 정방정계 구조로 전이된다는 것을 시사한다[25]. 그러나 위에서 언급한 바와 같이 Zr이 첨가되어도 고용체로써 단일상을 그대로 유지하고 있어 순수한 CeO₂나 ZrO₂와는 다른 특성을 가질 것임을 알 수 있다. 제조된 순수한 ZrO₂(x=1)은 600 °C에서 4시간 소성을 하였기에 기대한 바와 같이 소량의 정방정계 구조와 대부분의 단사정계(monoclinic) 구조를 따르고 있다.

CeO₂에 ZrO₂가 첨가되면서 나타나는 구조적 변화는 Ce⁴⁺가 Zr⁴⁺으로 격자(lattice) 치환으로 기인되는데, 양이온 반경 측면에서 Zr⁴⁺(r=0.86 Å)이 Ce⁴⁺(r=1.09 Å)보다 작기 때문이라고 밝혀져 있다[26]. XRD 피크가 넓어지는 것은 CeO₂에 ZrO₂가 첨가되면서 위와 같은 이유로 인해 fluorite 구조의 입방정계가 정방정계로 비틀어지는 현상과 Ce⁴⁺에 비해 양이온 반경이 작은 Zr⁴⁺이 치환되어 복합산화물의 결정이 작아지는 증거가 된다[27].

제조된 복합산화물 촉매들로 DMC 직접합성반응을 수행하였다. 사용된 촉매량 0.1 g, 메탄올 247 mmol, CO₂ 110 mmol, 반응온도 150 °C, 반응압력 65기압으로 모두 고정시키고 복합산화물 촉매에서 Zr 첨가비에 따른 생성된 DMC의 양과 BET 표면적의 변화를 Fig. 8에 동시에 나타내었다. 순수한 CeO₂와 ZrO₂를 제외하면 Ce_{1-x}Zr_xO₂ 복합산화물에서 ZrO₂의 첨가량이 많아질수록 BET 표면적이 증가하는 경향을 보이고 있다. 그러나 DMC 생성과 BET 표면적과의 관계는 특별한 상관관계가 없었다. 촉매의 비표면적과 DMC 생성률이 분명한 상관관계가 없는 실험적 증거들[3, 6, 10]이 알려져 있다. Fig. 8에서 보면 순수한 ZrO₂나 CeO₂에 비해 예외없이 복합산화물 촉매들의 활성이 높음을 알 수 있다. 특히 Zr의 함량이 50% 미만에서 활성이 더욱 높음을 알 수 있다. 이러한 이유는 Zr의 첨가로 격자산소의 이동성이 활발히 증대되어 촉매표면에서 염기점이 많이 생성되기 때문이라 여겨진다. 또한 50% 미만의 Zr 첨가에서는 여전히 CeO₂의 입방정계 구조가 유지되기 때문에 활성이 높

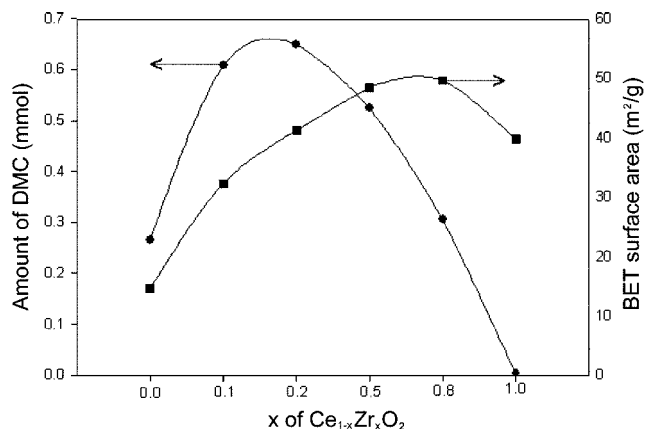
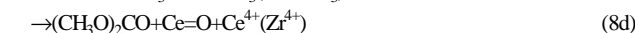
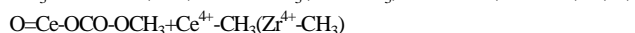
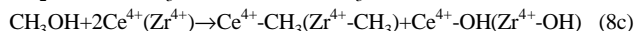
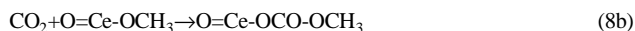
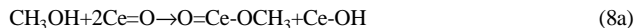


Fig. 8. The dependence of DMC formation and surface area on Zr addition ratio over $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ catalysts calcined at 600°C .
Reaction conditions: 150°C , 2 h, $\text{CH}_3\text{OH} : \text{CO}_2 = 247 : 110$ mmol, and catalyst weight = 0.1 g.

다고 판단된다. 실제로 ZrO_2 가 소성온도를 높임에 따라 준안정성의 정방정계 구조에서 단사정계로 변하고 DMC의 생성율도 동시에 감소하며, XRD 피크들이 넓어질 때 활성이 높다는 결과[10]와 비교할만하다. 본 연구에서도 XRD 피크들이 복합산화물에서 넓어졌고, Zr 함량이 80%가 되어도 단사정계 구조의 ZrO_2 상은 관찰되지 않기 때문에 활성이 높게 나타난다고 볼 수 있다. 반면에 순수한 ZrO_2 는 대부분 활성이 없는 단사정계 구조를 가지므로 DMC 활성이 매우 낮게 나타난다.

복합산화물 촉매에서 DMC의 생성이 더욱 활발한 이유를 다음과 같이 촉매표면의 활성점 분포의 변화로 설명할 수 있다. 산화물 촉매의 활성점은 통상적으로 $\text{M}=\text{O}$ 인 염기점과 M^{n+} 인 산점으로 구성된다고 알려져 있다[12]. 이러한 염기점($\text{M}=\text{O}$)과 산점(M^{n+})의 세기와 양은 담체나 첨가되는 다른 산화물에 의해 영향을 받을 것임은 당연하다. 순수한 입방정계 구조의 CeO_2 는 $\text{Ce}=\text{O}$ 의 염기점과 Ce^{4+} 의 산점을 갖는다. 순수한 ZrO_2 는 준안정성의 정방정계 구조에서만 $\text{Zr}=\text{O}$ 의 염기점과 Zr^{4+} 산점을 가지므로 본 연구에서 제조된 ZrO_2 에서는 대부분이 단사정계 구조라 염기점이 거의 없기 때문에 활성이 거의 없는 것으로 나타났다. CeO_2 에 ZrO_2 를 첨가함에 따라 ZrO_2 가 산소이동을 촉진시키므로 복합산화물 표면에서의 Ce^{4+} 가 촉진 이동된 산소에 의해 $\text{Ce}=\text{O}$ 로 전환될 수 있어 표면에서의 염기점 농도가 증가되며 인접한 Ce^{4+} 및 Zr^{4+} 의 산점과 상호협력에 의해서 DMC 합성 반응을 용이하게 진행시킨다고 추론할 수 있다. 복합산화물에서 Ce/Zr의 적절한 비를 가질 때 인접한 염기점 및 산점의 상호협력력이 원활하게 될 것이므로 본 연구에서는 Zr이 20% 첨가되었을 때가 가장 좋은 효율로 나타났다. 실제로 CO_2 의 흡착량을 조사한 결과 $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$, CeO_2 촉매에서 각각 41.2, 24.5, $6.2 \mu\text{mol/gcat}$ 로 나타나 염기점의 양의 순서가 $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2 > \text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2 > \text{CeO}_2$ 로 나타난 결과는 위의 추론을 입증하고 있다.

염기점($\text{Ce}=\text{O}$)에서 메탄올이 메톡시기로 해리 및 CO_2 가 삽입 활성화되고, 산점(Ce^{4+} 및 Zr^{4+})에서 메탄올이 메틸기로 활성이 되는 반응기구[10]를 다음과 같이 제시할 수 있다.



복합산화물 촉매에서는 CeO_2 단독 촉매에서 보다 산점(Ce^{4+} 또는 Zr^{4+})의 강도가 크고 산점이 많을 것으로 예상되어 율속단계로 여겨지는 메탄올의 메틸기로의 해리단계인 (8c)가 원활하게 이루어지므로 활성이 우수하게 된다. 실제로 복합산화물 촉매에 의하여 유기금속메톡사이드 촉매(DBTM)를 사용했을 때와 유사한 정도의 수율을 달성할 수 있었다는 것이 매우 고무적인 결과이다.

4. 결 론

메탄올과 CO_2 로부터 DMC의 직접합성에 대한 다양한 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) DMC의 직접합성은 열역학적인 평형의 제약을 받아 수율이 극히 낮게 나타났다.

(2) DMC의 직접합성에는 염기점과 산점을 동시에 갖는 촉매계가 필요하며, CeO_2 가 적합한 촉매로 선정되었다. CO_2 의 압력에는 거의 1차이고 메탄올에 대해서는 약 0.5차의 차수를 갖는 것으로 나타나 CeO_2 촉매에서 메탄올의 흡착세기가 CO_2 의 흡착세기보다 강하다는 것을 알 수 있었다. 이러한 사실로부터 CO_2 는 해리되지 않고 삽입되며, 메탄올은 메톡시기와 메틸기로 각각 해리되는 두 가지 활성점이 존재하여야 한다는 반응기구를 제시할 수 있었다.

(3) CeO_2 와 ZrO_2 의 복합산화물 촉매($\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$)를 DMC의 직접합성에 가장 적합한 새로운 촉매계로 제안하였다. 이 촉매계의 Zr 첨가비를 조정함으로써 유기금속메톡사이드 촉매에 필적할 만한 반응성을 가지는 우수한 촉매임을 밝혔다.

감 사

본 연구는 한국과학기술연구원의 위탁연구에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Pacheco, M. A. and Marshall, C. L.: *Energy & Fuels*, **11**, 2(1997).
- Qi, J., Qihe, L. and Zhongtao, H.: *Chinese J. Catal.*, **17**(2), 91(1996).
- Koh, J. C. and Kim, B. S.: *Theories and Application of Chem. Eng.*, **6**, 2617(2000).
- Kim, J. D., Lee, K. H., Lim, J. S., Lee, Y. W. and Cui, C. Y.: *Theories and Application of Chem. Eng.*, **6**, 2357(2000).
- Fang, S. and Fujimoto, K.: *Appl. Catal. A*, **142**, L1(1996).
- Tomishige, K., Sakaihorii, T., Ikeda, Y. and Fujimoto, K.: *Catal. Lett.*, **58**, 225(1999).
- Anderson, J. R. and Boudart, M.: *Catalysis Science and Technology*, **4**, 176(1983).
- Patent of Japan, 56-40707(1981).
- Chang, Y., Han, Y., Yang, C., Li, W. and Wang, X.: *Proceeding of 3rd China-Korea Joint Workshop on Coal & Clean Energy Utilization Technology*, 54(2000).
- Tomishige, K., Ikeda, Y., Sakaihorii, T. and Fujimoto, K.: *J. Catal.*, **192**, 355(2000).
- Zhao, T., Han, Y. and Sun, Y.: *Studies in Surface Science and Catalysis*, **130**, 461(2000).
- Zhong, S. H., Wang, J. W., Xiao, X. F. and Li, H. S.: *Studies in Surface Science and Technology*, **130**, 1565(2000).
- Fornasiero, P., Monte, R. D., Rao, G. R., Kaspar, J., Meriani, S., Tro-

- varelli, A. and Graziani, M.: *J. Catal.*, **151**, 168(1995).
14. Trovarelli, A., Zamar, F., Llorca, J., Leitenburg, C. D., Dolcetti, G. and Kiss, J. T.: *J. Catal.*, **169**, 490(1997).
15. Fornasiero, P., Kaspar, J. and Graziani, M.: *Appl. Catal. B*, **22**, L11 (1999).
16. Luo, M. F. and Zheng, X. M.: *Appl. Catal. A*, **189**, 15(1999).
17. Fornasiero, P., Kaspar, J. and Graziani, M.: *J. Catal.*, **167**, 576(1997).
18. Fornasiero, P., Balducci, G., Monte, R. D., Kaspar, J., Sereno, V., Gubitosa, G., Ferrero, A. and Graziani, M.: *J. Catal.*, **164**, 173(1996).
19. Masui, T., Ozaki, T., Machida, K. and Adachi, G.: *J. Alloys and Compounds*, **292**, L8(1999).
20. Pound, B. G.: *Solid State Ionics*, **52**, 183(1992).
21. Vlaic, G., Fornasiero, P., Geremia, S., Kaspar, J. and Graziani, M.: *J. Catal.*, **168**, 386(1997).
22. Boaro, M., Leitenburg, C. D., Dolcetti, G. and Trovarelli, A.: *J. Catal.*, **193**, 338(2000).
23. Lee, J. H., Lee, T. J. and Kim, K. S.: 2nd Asia-Pacific Congress on Catalysis, PB28(2000).
24. Kim, Y. C.: MS. Thesis, Yeungnam University(2001).
25. Hori, C. E., Permana, H., Simon, K. Y., Brenner, A., More, K., Rahmoeller, K. M. and Belton, D.: *Appl. Catal. B*, **16**, 105(1998).
26. Otsuka, K., Wang, Y. and Nakanura, M.: *Appl. Catal. A*, **183**, 317(1999).
27. Cullity, B. D.: "Elements of X-Ray Diffraction," Bando press, Seoul (1990).