

Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 촉매 상에서 메탄올과 이산화탄소를 이용한 디메틸카보네이트 직접 합성에 대한 첨가제의 영향

한기보 · 박노국 · 윤석훈 · 이태진[†]

영남대학교 디스플레이화학공학부 국가지정연구소
712-749 경북 경산시 대동 214-1
(2007년 7월 16일 접수, 2007년 8월 8일 채택)

Effect of the Additives on Direct Dimethyl Carbonate Synthesis using Methanol and Carbon Dioxide over Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ Catalyst

Gi Bo Han, No-Kuk Park, Suk Hoon Yoon and Tae Jin Lee[†]

National Research Laboratory, School of Chemical Engineering & Technology, Yeungnam University,
214-1 Dae-dong, Gyeongsan, Gyeongbuk 712-749, Korea
(Received 16 July 2007; accepted 8 August 2007)

요 약

본 연구에서는 메탄올과 이산화탄소를 이용한 디메틸카보네이트(dimethyl carbonate, 이하 DMC)의 직접 합성에서 수율 증대를 위하여 주입된 다양한 첨가제의 영향을 살펴보았다. 그리고 첨가제의 주입과 동시에 반응조건을 달리하여 얻어진 반응특성을 살펴봄으로써 필요한 반응조건의 최적화를 살펴보았다. Citric complexation method에 의해 제조된 복합금속산화물 Ce_{1-x}Zr_xO₂ 촉매들 가운데, 가장 높은 성능을 지니고 있는 Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 촉매가 DMC 합성에서 사용되었다. 황산염(sulfate) 계열, 질산염(nitrate) 계열, 인산염(phosphate) 계열 및 제올라이트 등의 다양한 첨가제가 사용된 가운데 DMC 생성량의 변화가 관찰되었다. 그 결과, -SO₄를 지니는 황산염 계열의 K₂SO₄ 및 Na₂SO₄ 등의 첨가제가 Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 촉매와 함께 사용됨으로써 가장 높은 DMC 생성량을 얻었다. 기존의 첨가제 없이 Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 촉매가 사용된 경우, 약 0.6 mmol의 DMC 생성량을 얻을 수 있었으며, K₂SO₄ 첨가제가 동시에 주입된 경우 가장 높은 0.91 mmol의 향상된 DMC 생성량을 얻었다.

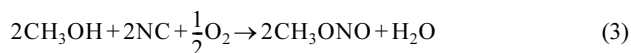
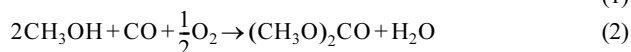
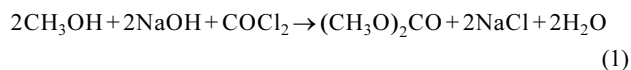
Abstract – In order to improve the reactivity for the direct synthesis of dimethyl carbonate (DMC) using methanol and carbon dioxide, the various additives were used in the DMC synthesis using Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ catalyst, and then effect of the additives was investigated. The various additives were molecular sieves 3A and the compounds having the various functional groups such as sulfate, carbonate, nitrate and phosphate. As a result, the compound such as K₂SO₄ and Na₂SO₄ having sulfate group were the most effective additive among the various additives. When K₂SO₄ was used as an additive in the direct synthesis of DMC, the amount of DMC was about 0.91 mmol, which was the highest amount of DMC among using only-Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ catalyst and the various additives.

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

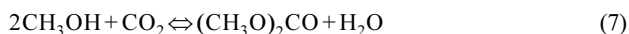
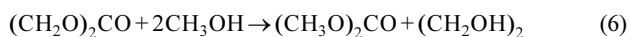
1. 서 론

DMC는 매우 독성이 강한 물질들인 포스젠(phosgene), 디메틸설파이드(dimethyl sulfide) 등의 대체 물질로서 이용되고 있다. 따라서 DMC는 카르보닐화제(carbonylation agent), 메틸화제(methylation agent)로서 폴리카보네이트 수지 및 폴리우레탄의 제조 그리고 의약품, 농약의 중간체 합성공정에서 다양하게 이용된다. 또한 자동차의 수요가 늘어남에 의해 효율이 높은 에너지원이 요구됨에 따라 옥탄

가가 높은 DMC는 가솔린 첨가제로도 이용가능하다.



[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: tjlee@ynu.ac.kr



초기에 이용되었던 DMC 제조방법은 메탄올과 포스젠을 이용한 포스젠법(반응식 (1))이었다. 하지만 이 제조방법은 강한 독성물질인 포스젠이 이용되었기 때문에 전 공정상에서 많은 문제점을 지니고 있었다. 따라서 포스젠의 이용을 탈피하여 개선한 공정들의 일환으로서 메탄올의 산화카르보닐화(반응식 (2))에 의한 메탄올 산화법, 산화질소를 매개로 하는 Methylnitrate법(반응식 (3)~(4)), 에스테르 교환에 의한 에스테르 교환법(반응식 (5)~(6)) 등이 대표적인 공정이라 할 수 있다. 이 중 메탄올 산화법을 이용한 ENICChem 공정 및 Methynitrate법을 이용한 Ube 공정 등은 이미 상용화되어 있다[1]. 그러나 위의 공정들은 인체에 유해한 포스젠 및 일산화탄소의 반응물로서의 이용과 two-step 공정 등의 공정상에서의 단점들을 지니고 있어 공정개선이 필요한 것이 사실이다. 이러한 단점들을 개선하고자하여 제시된 DMC 제조 공정이 바로 메탄올과 이산화탄소를 이용한 DMC 직접 합성법(반응식 (7))이다. 위에서 볼 수 있듯이 메탄올 및 이산화탄소 등의 저렴한 물질을 이용한다는 점과 단단계 공정이라는 장점들을 지니고 있어 더욱 매력적인 공정이라고 생각된다. 특히, 지구온난화에 있어 주원인 물질인 이산화탄소를 이용한다는 점에서 환경친화적인 신공정으로서도 그 의미가 매우 크다고 여겨진다[2-17].

하지만 여러 가지 장점들을 지니고 있는 공정임에도 불구하고 그 이용이 미루어지고 있는 실정이다. 이는 반응식 (5)에서 볼 수 있듯이 가역반응으로 인한 열역학적 평형제약에 의한 수율이 낮다는 문제를 안고 있기 때문이다. 반응식 (5)의 100 °C와 500 °C에서의 ΔG 값이 각각 12.2 kcal/mol 및 30.2 kcal/mol로 보고되고 있으므로 DMC 수율은 높지 않은 것이 사실이다. 이러한 낮은 DMC 수율을 향상시킬 수 있는 방안을 찾고자 하는 연구들이 국내외적으로 이루어지고 있다[1]. 현재 이러한 방법 중 하나로서 촉매를 이용하여 활성화 에너지를 낮추어 수율을 증대시키고자 하는 연구들이 많이 이루어지고 있다. Seo 등에 의해 보고된 이전의 연구결과에서 복합금속산화물인 Ce_{1-x}Zr_xO₂ 촉매를 제조하여 적용하여 DMC 수율증대라는 결과를 얻을 수 있었다. 이 중에서도 Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 촉매를 반응 실험에 적용하였을 경우, 가장 높은 DMC 생성량을 얻을 수 있었다[18-19].

본 연구에서는 이전의 연구결과에서 가장 높은 DMC 생성량을 얻었던 Ce_{1-x}Zr_xO₂ 촉매를 이용함과 동시에 첨가제를 적용함으로써 그 영향을 살펴보고 DMC 생성량을 더욱 향상시킬 수 있는 방안을 모색함과 동시에 원인을 규명하고자 하였다. 또한 다양한 첨가제와 Ce_{1-x}Zr_xO₂ 촉매가 동시에 적용된 DMC 직접 합성반응에서의 반응 조건을 변화시킴으로써 반응특성을 살펴보고 반응조건을 최적화하고자 하였다.

2. 실험방법

2-1. 촉매 제조 및 분석

Ce_{1-x}Zr_xO₂ 촉매는 citric complexation method로 제조되었으며, 전구체로는 cerium nitrate hexahydrate [Ce(NO₃)₃·6H₂O, Aldrich Chem.]와 zirconyl nitrate oxide dihydrate [ZrO(NO₃)₂·2H₂O, Kanto Chem.]가 사용되었다. Ce/Zr 몰비(Ce/Zr 몰비=1/0, 8/2, 5/5, 2/8, 0/1)에 해

당하는 Ce와 Zr 전구체들을 citric acid [C₃H₄(OH)(COOH)₃·H₂O, Ducksan Chem.]와 함께 증류수에 용해시킨 후, rotary evaporator를 이용하여 탈수시켜 투명한 점액을 얻었다. 생성된 점액을 건조기를 이용하여 110 °C에서 24 h 동안 건조시켜, 투명한 solid foam으로 생성시킨 후, 600 °C에서 4 h 동안 소성시켜 Ce_{1-x}Zr_xO₂ 복합금속산화물 촉매를 제조하였다.

촉매 제조 결과 및 반응 전후의 촉매의 결정상의 변화를 관찰하기 위하여 XRD spectra(X-ray diffractometer spectra, D/MAX-2500, Rigaku)로 분석하였다.

2-2. 반응성 실험

DMC 합성을 위하여 스테인리스스틸재질로 제작되었으며, 반응기 내부 부피가 100 cm³인 회분식 고압반응기가 사용되었다. 반응장치 구조를 살펴보자면, 실제 반응기에 해당하는 하부와 반응기 덮개에 해당하는 상부구조로 이루어져 있다. 반응기 위 부분에는 CO₂ 주입구와 생성물을 샘플링할 수 있는 출구가 만들어져 있으며, 반응기 내부의 압력을 감지할 수 있도록 압력 게이지를 설치해 놓았다. 또한, 열전대를 장착하여 반응기 내부 온도를 감지할 수 있도록 하였다. 반응장치 하부에는 반응기의 외부벽면에 가열할 수 있는 가열자켓을 설치하여 반응기 내부로 온도를 전달할 수 있도록 하여 온도가열을 가능하게 하였다.

메탄올과 CO₂를 이용한 DMC 합성 실험은 다음과 같이 진행되었다. 본 실험에서 사용한 반응물은 각각 순도 99.9%의 메탄올과 초고순도 CO₂를 각각 사용하였으며 반응기 내부에 촉매 0.13 g과 탈수제 0.07 g을 채워넣고, 메탄올 247 mmol을 주입하였다. 반응장치를 상부와 하부를 조립한 후 CO₂ 114 mmol을 주입한 후 2:1의 몰비를 유지할 수 있도록 하였다. 압력이 일정하게 유지될 수 있도록 한 후 설정반응온도인 150~160 °C까지 가열하였다. 이때의 압력은 60~65 atm 정도였다. 온도와 압력이 설정값에 도달한 후 2 h 동안 반응을 진행시켰다. 반응 후에는 반응기 온도를 상온까지 냉각시킨 후 시료를 샘플링할 수 있는 출구를 통하여 액상의 시료를 얻어 열전도검출기가 장착된 기체크로마토그래프로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. DMC 직접 합성에 대한 Ce_{1-x}Zr_xO₂ 촉매의 Ce/Zr 몰비의 영향

Ce/Zr 몰비에 따라 제조된 Ce_{1-x}Zr_xO₂ 촉매에 대한 반응성을 조사하기 위해 본 연구에서 제조된 Ce_{1-x}Zr_xO₂ 촉매들을 각각 DMC 직접 합성에 적용하여 DMC 생성량을 살펴보았다. 이 때 반응물은 247 mmol의 메탄올과 114 mmol의 CO₂가 주입되었으며, 반응온도와 압력은 각각 150 °C와 60 atm이었다. Fig. 1은 Ce_{1-x}Zr_xO₂ 촉매의 Ce/Zr 몰비에 따른 DMC 생성량이다. 그 결과, Ce/Zr 몰비가 1/0인 경우의 CeO₂ 촉매를 제외하고는 Ce 함량이 증가될수록 DMC 생성량이 증가됨을 알 수 있었다. 따라서 Ce/Zr 몰비가 8/2인 Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 촉매가 적용된 DMC 직접 합성반응에서 가장 높은 0.6 mmol의 DMC 생성량이 확인되었다. Seo 등에 의해 산-염기점의 활성점에 의해 반응이 진행되는 단계반응들에 의해 DMC 직접 합성이 진행됨이 연구결과로 보고된 바 있다[18-19]. 또한 이러한 DMC 직접 합성에서 적용 가능한 Ce_{1-x}Zr_xO₂ 촉매들 중에서 중요한 활성점으로 작용하는 산-염기점의 양과 세기가 가장 높은 Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 촉매가 가장 높은 반응성을 지니고 있음이 보고된 바 있다. 따라서

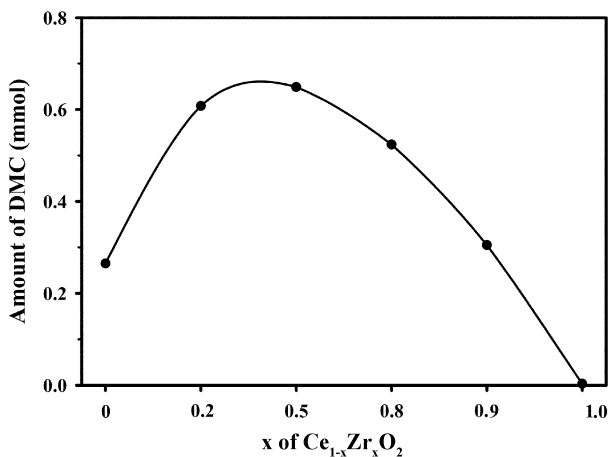


Fig. 1. Effect of x on the direct DMC synthesis using MeOH and CO_2 over $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ catalysts.

본 연구에서 Ce/Zr 몰비에 따라 제조된 $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ 촉매가 적용된 DMC 직접 합성에서 나타난 반응특성 역시 동일한 경향을 지니고 있음을 확인하였다.

3-2. DMC 직접 합성에 미치는 첨가제 종류의 영향

위에서 살펴본 첨가제 없이 단독 촉매가 적용된 DMC 직접 합성에서 얻어진 결과를 토대로 가장 높은 반응성을 지니는 $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ 촉매와 동시에 다양한 첨가제가 함께 적용된 DMC 직접 합성에서 반응특성이 조사되었다. 본 실험에서 이용된 첨가제의 종류로서 anhydrite 계열의 sulfate 기(SO_4^{2-})를 지니는 K_2SO_4 및 Na_2SO_4 , carbonate 기(CO_3^{2-})를 지니는 Na_2CO_3 및 Li_2CO_3 , nitrate 기(NO_3^-)를 지니는 NH_4NO_3 , phosphate 기(PO_4^{3-})를 지니는 H_3PO_4 , molecular sieves 3A 등이었다. Fig. 2는 메탄올과 이산화탄소를 이용한 DMC 직접 합성에서 $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ 촉매와 함께 사용된 다양한 첨가제의 영향에 대한 반응특성 결과이다. 반응물의 양과 조성, 그리고 반응온도와 압력 등의 반응조건은 단독의 $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ 촉매가 적용되었을 경우와 동일하였으며 고정된 첨가제의 양은 1.0 g이었다. $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ 촉매와 다양한 첨가제가 적용된 DMC 직접 합성의 반응특성 결과, 첨가제가 지니는 작용기에 따라 반응특성인 DMC 생성량이 변화되었

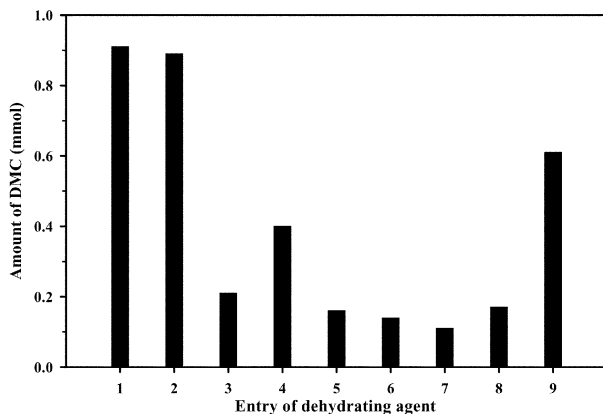


Fig. 2. Effect of the various additives on the direct DMC synthesis using MeOH and CO_2 over $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ catalyst (1: K_2SO_4 , 2: Na_2SO_4 , 3: Na_2CO_3 , 4: Li_2CO_3 , 5: NH_4NO_3 , 6: H_3PO_4 , 7: P_2O_5 , 8: Molecular sieves 3A, and 9: Only- $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ catalyst).

다. 가장 높은 DMC 생성량을 얻을 수 있었던 첨가제는 sulfate 기를 지니는 K_2SO_4 와 Na_2SO_4 였으며 이때, DMC 생성량은 0.91 mmol이었다. 이러한 결과는 단독의 $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ 촉매들 가운데 가장 높은 반응성을 지니고 있는 $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ 촉매가 적용된 DMC 직접 합성 반응에서 생성된 0.65 mmol보다 약 38% 정도가 향상된 DMC 생성량이다. 또한 carbonate 및 nitrate, phosphate 기 등을 지니는 첨가제 및 molecular sieves 3A 등의 첨가제가 $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ 촉매와 동시에 적용된 경우에는 오히려 DMC 생성량이 감소되는 것으로 보아 $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ 촉매의 활성을 감소시키는 영향을 미치는 것으로 판단된다.

위와 같이 sulfate 작용기를 지니는 첨가제가 $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ 촉매와 동시에 DMC 직접 합성에 적용될 경우 향상된 DMC 생성량을 얻을 수 있었던 원인을 기존의 연구결과들과 연관 지어 두 가지 관점에서 추측할 수 있었다. 우선은 DMC 직접 합성에서 필요한 $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ 촉매 상의 산점 증대이다. 앞서 서술된 바와 같이 Seo 등의 연구결과에 의하면 메탄올과 이산화탄소를 이용한 DMC 직접 합성에서 DMC 생성량이 필요한 활성점인 산-염기점의 양과 세기에 비례하는 것으로 알려져 있다[18-19]. 그리고 Reddy 등의 연구결과에 의하면 단독의 처리되지 않은 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 촉매보다 sulfate 작용기가 처리된 $SO_4^{2-}/Ce_xZr_{1-x}O_2$ 촉매의 경우, 비표면적 증대뿐만 아니라 산점이 더욱 풍부해지는 결과가 보고된 바 있다. Reddy 등의 연구결과에서는 촉매 상에서 존재하는 산점의 양이 증대되는 이유가 다음과 같이 설명되고 있다. 촉매 표면에 결합되는 sulfate 기와 금속산화물 촉매표면 사이에서 향상된 세공을 가지는 표면 sulfate 화합물이 형성되기 때문에 더욱더 촉매 활성증진에 영향을 미치는 것으로 보고되었다[20-21]. 따라서 sulfate 기와 결합되는 금속산화물 표면의 향상된 세공분포와 비표면적이 촉매 활성을 증진시켜주는 요인으로 지적되고 있다. 따라서 본 연구에서 DMC 직접 합성반응에서 단독의 $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ 촉매보다 sulfate 작용기를 가지는 첨가제가 동시에 적용됨으로써 요구되는 산점의 양과 세기가 증진됨과 동시에 발달된 표면 형상에 의해 더욱 높은 DMC 생성량을 얻은 것으로 추측된다.

Fig. 3은 단독 또는 sulfate 작용기를 지니는 첨가제와 동시에 사용된 $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ 촉매의 반응 전과 후 XRD 분석결과이다. 그 결과, 단독의 $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ 촉매의 경우, 반응 전과 후의 XRD 분석결

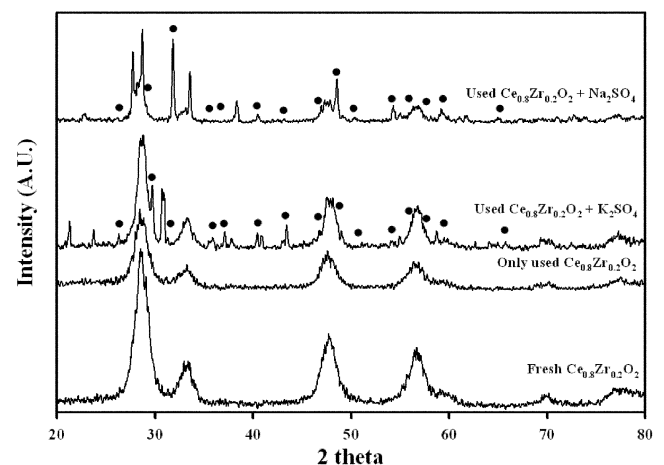


Fig. 3. XRD patterns of the fresh and used $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ catalysts (●: $Zr(OH)SO_4$).

과를 살펴보면, 피크의 세기 상에서 약간 차이가 있을 뿐 거의 비슷한 결과를 얻을 수 있었다. 하지만 반응 전의 Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 촉매와 반응 후 첨가제와 동시에 사용된 후 얻어진 반응 후의 Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 촉매의 경우 큰 차이점이 관찰되었다. 그 차이점은 반응 전에는 관찰되지 않았던 Zr(OH)₂SO₄가 반응 후에는 관찰된 점이다. Zr(OH)₂SO₄의 생성은 Reddy 등의 연구결과와 일치하였으며, Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 촉매의 결정구조 상에 존재하는 ZrO₂의 산점을 증대시키는 효과를 가져오는 것으로 추측된다[20-23]. 이러한 XRD 분석 결과로부터 Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 촉매와 sulfate 작용기를 지니는 첨가제가 동시에 DMC 직접 합성에 적용된 경우, DMC 직접 합성반응경로 상에서 SO₄²⁻/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂로 전환되며, 또한 이러한 결정 상 변화 때문에 DMC 생성량이 향상되었음을 알 수 있다.

Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 촉매와 동시에 사용된 첨가제가 DMC 생성량을 향상시키는 두 번째 요인으로써 가역반응인 DMC 직접 합성반응(반응식 (5))에서 열역학적 평형을 더욱 DMC 생성이 용이한 정반응으로 유도한다는 점이다. 서론에서 언급하였듯이 메탄올과 CO₂를 이용한 DMC 직접 합성반응은 Gibbs free energy가 100 °C와 500 °C에서 각각 12.2 kcal/mol 및 30.2 kcal/mol로서 상온-상압의 반응조건에서는 진행되기 어려운 열역학적 평형 특성을 지니고 있다. 따라서 이러한 열역학적 평형을 개선시킬 수 있는 것으로 H₂O 등의 부산물을 제거해 줌으로써 르샤틀리에의 법칙에 의해 반응물 사이의 정반응(반응식 (5))을 더욱 용이하게 함으로써 DMC 생성량을 증대시켜줄 수 있을 것이다. 그리고 Na₂SO₄ 및 K₂SO₄는 수분의 제거할 수 있는 탈수제로서 알려져 있다. 본 연구에서 DMC 합성반응에서 첨가제로서 사용된 Na₂SO₄ 및 K₂SO₄가 탈수제 역할로서 생성되는 수분을 제거시킴으로써 DMC 생성량을 증대시키는 효과를 가져왔다고 추측된다.

3-3. DMC 직접 합성반응에 대한 Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 촉매량의 영향

위 결과에서 제시된 첨가제와 Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 촉매가 동시에 DMC 직접 합성반응에 적용된 결과, 가장 높은 DMC 생성량을 얻을 수 있었던 K₂SO₄를 고정시킨 가운데 Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 촉매의 양을 변화시켜 DMC 직접 합성반응에 미치는 영향을 살펴보았다. Fig. 4는 Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 촉매의 양에 따라 DMC 직접 합성반응에서 얻어진 각각의 DMC 생성량이다. DMC 직접 합성반응에서 반응온도와 압력

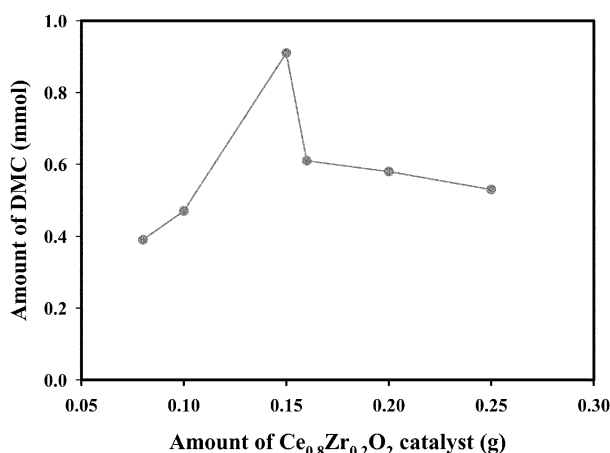


Fig. 4. Effect of the catalyst amount on the direct DMC synthesis by adding K₂SO₄ as dehydrating agent over Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ catalyst.

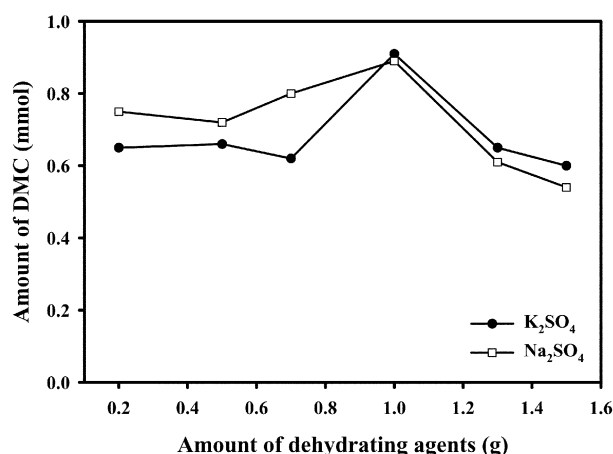


Fig. 5. Effect of the additive amount on the direct DMC synthesis over Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ catalyst.

은 각각 150 °C와 60~65 atm이었으며, 그리고 첨가제인 K₂SO₄ 양은 1.0 g으로 고정되었으며, Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 촉매의 양은 0.07~0.25 g의 범위에서 선정되었다. 그 결과 첨가제의 양이 0.07 g으로부터 0.15 g으로 증가되면서 생성되는 DMC 생성량도 동시에 약 0.4 mmol로부터 0.91 mmol까지 증가되었지만, 그 이상의 촉매량이 주입되면 DMC 생성량이 감소되었다. 따라서 최적의 Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 촉매량은 0.15 g이었으며, 이 때 DMC 생성량은 약 0.92 mmol이었다.

3-4. DMC 직접 합성반응에 대한 첨가제의 양이 미치는 영향

Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 촉매량이 최적화된 가운데 가장 높은 DMC 생성량을 얻을 수 있었던 K₂SO₄ 및 Na₂SO₄ 두 가지 첨가제에 대하여 각각의 첨가제의 양이 DMC 직접 합성에 미치는 영향이 조사되었다. Fig. 5는 Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 촉매의 양을 고정시킨 후 두 가지 첨가제의 양을 달리하여 DMC 직접 합성반응에 적용한 결과로서 얻어진 DMC 생성량이다. 이때 반응온도와 압력은 150 °C와 60~65 atm이었으며, 고정된 Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 촉매의 양은 앞서 최적화된 0.15 g이었다. 그 결과, 첨가제가 Na₂SO₄와 K₂SO₄일 경우, 첨가제의 양이 1.0 g 이하인 경우에는 첨가제의 양이 증가될수록 DMC 생성량이 증가되는 경향을 보였으며, 1.0 g 이상의 영역에서는 첨가제의 양이 증가될수록 DMC 생성량이 오히려 감소되는 경향을 나타내었다. 따라서 Na₂SO₄와 K₂SO₄ 첨가제 모두 1.0 g을 주입하였을 때 가장 최적화된 반응특성을 나타내었으며, 가장 높은 DMC 생성량을 얻을 수 있었다. 이 때, Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 촉매와 동시에 K₂SO₄ 및 Na₂SO₄ 첨가제를 적용한 경우, 가장 높은 DMC 생성량은 각각 0.91 mmol 및 0.89 mmol이었다.

3-5. DMC 직접 합성반응에 미치는 [MeOH]/[CO₂] 몰비의 영향

메탄올과 CO₂를 이용한 DMC 직접 합성반응에서 Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 촉매와 동시에 K₂SO₄ 첨가제의 양이 최적화된 가운데 각각의 반응조건 중에서 반응물인 메탄올과 CO₂ 조성이 반응에 미치는 영향이 조사되었다. Fig. 6은 [MeOH]/[CO₂] 몰비를 변화시키면서 관찰된 DMC 직접 합성반응에서의 DMC 생성량이다. 이 때 반응온도는 약 150 °C, 압력은 60~65 atm, Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 촉매의 양은 0.15 g, K₂SO₄ 첨가제의 양은 1.0 g이었다. 이 때 반응물조성으로서 [MeOH]/[CO₂] 몰비는 각각 1.0부터 3.0까지 변화되었다. 그 결과, [MeOH]/[CO₂]

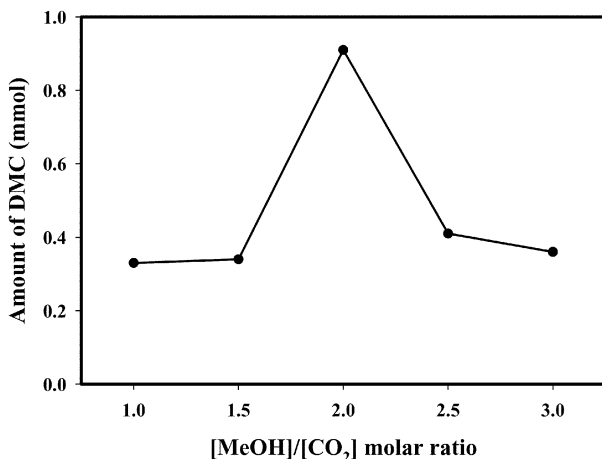


Fig. 6. Effect of the [MeOH]/[CO₂] molar ratio on the direct DMC synthesis by adding K₂SO₄ as additive over Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ catalyst.

몰비가 2.0 이하일 경우, [MeOH]/[CO₂] 몰비가 감소될수록 DMC 직접 합성반응의 화학양론비에 해당하는 메탄올에 비해 CO₂가 적어지기 때문에 DMC 생성량이 감소됨을 알 수 있다. 반면 [MeOH]/[CO₂] 몰비가 2.0 이상의 범위에서는 CO₂에 비해 메탄올의 양이 적어지므로 메탄올이 한계반응물로 됨으로써 반응성이 감소됨을 알 수 있다. 따라서 Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 촉매와 K₂SO₄ 첨가제가 동시에 적용된 DMC 직접 합성반응에서 최적화된 [MeOH]/[CO₂] 몰비는 2.0이었다. 이는 DMC 직접 합성반응에 필요한 반응물에 해당하는 화학양론비와 일치하며, 기존 단독의 Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 촉매가 적용된 DMC 직접 합성반응을 수행한 Seo 등의 연구결과와 동일한 실험적 결과이다[18-19].

3-6. DMC 직접 합성반응에 미치는 반응 시간의 영향

DMC 직접 합성반응에서 반응시간이 미치는 영향이 조사되었다. Fig. 7은 반응시간을 변화시킨 가운데 얻어진 각각의 DMC 생성량이다. DMC 직접 합성반응에서 필요한 반응물인 메탄올과 CO₂의 양은 각각 약 247 mmol과 114 mmol이었으며, Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 촉매와 K₂SO₄ 첨가제의 양은 각각 0.15 g 및 1.0 g이었다. 또한 반응시

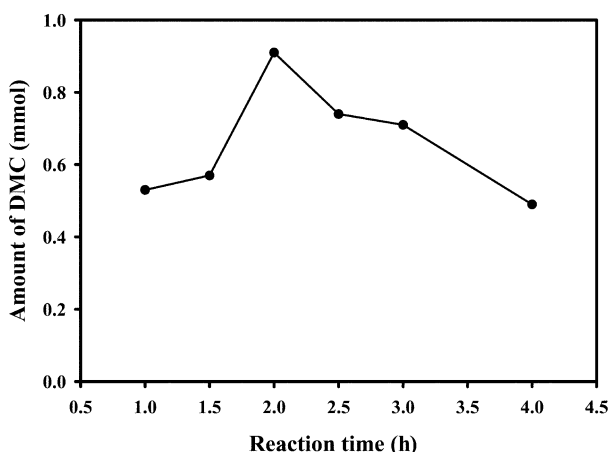


Fig. 7. Effect of the reaction time on the direct DMC synthesis by adding K₂SO₄ as additive over Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ catalyst calcined at 600 °C.

간은 약 1 h부터 4 h까지 조절되었으며, 반응온도와 압력은 각각 150 °C와 60~65 atm이었다. 그 결과, 2 h 이전의 반응시간 조건에서는 메탄올과 CO₂가 DMC로 전환되기까지의 반응경로에 요구되는 시간에 비해 짧은 관계로 DMC 생성량이 감소된 것으로 판단된다. 반면, 2 h 이상의 반응시간조건에서는 메탄올과 CO₂가 DMC로 전환되는 시간을 넘어서서 오히려 가역반응인 DMC 직접 합성반응(반응식 (5))에서 역반응으로 진행됨으로써 DMC 생성량이 적게 관찰된 것으로 판단된다. 따라서 최적화된 반응시간은 2 h이었으며, 이 때 생성된 DMC 양은 약 0.91 mmol이었다.

4. 결 론

본 연구에서는 기존 연구결과인 Ce_{1-x}Zr_xO₂ 촉매 상에서의 메탄올과 CO₂를 이용한 DMC 직접 합성반응의 반응성을 향상시키고자 하였다. DMC 직접 합성반응의 DMC 생성율을 향상시킬 수 있는 방법으로 다양한 첨가제를 Ce_{1-x}Zr_xO₂ 촉매와 동시에 주입하여 그 영향을 살펴보았다. 첨가제의 종류는 sulfate기, carbonate기, nitrate기, phosphate기 등의 작용기를 지니는 anhydrate 화합물과 molecular sieves 3A 등이었다. 그 결과, sulfate 기를 지니는 K₂SO₄와 Na₂SO₄를 Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 촉매와 동시에 DMC 직접 합성반응에 적용시킨 결과 가장 높은 DMC 생성량을 얻을 수 있었다. 이러한 반응성 향상은 sulfate 기를 지니는 화합물이 Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 촉매의 표면특성을 개선시키고 동시에 DMC 직접 합성반응에서 필요한 Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 촉매의 활성점인 산점을 더욱 증대시키는 역할을 하여 DMC 생성량을 향상시킨 것이다. 또한 첨가제와 Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 촉매가 동시에 적용된 DMC 직접 합성반응에서 필요한 다양한 반응조건을 최적화하였다. 일정한 반응온도(150 °C) 및 압력(60~65 atm)이 고정된 가운데 최적화된 반응조건으로서는 Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 촉매량, K₂SO₄ 첨가제량, [MeOH]/[CO₂] 몰비, 반응시간 등은 각각 0.15 g, 0.1 g, 2.0, 2 h이었으며, 이 때 DMC 생성량은 0.91 mmol이었다.

참고문헌

- Pacheco, M. A. and Marshall, C. L., "Review of Dimethyl Carbonate (DMC) Manufacture and Its Characteristics as a Fuel Additive," *Energy & Fuels*, **11**(1), 2-29(1997).
- Jung, K. T. and Bell, A. T., "An In-situ Infrared Study of Dimethyl Carbonate Synthesis from Carbon Dioxide and Methanol Over Zirconia," *J. Catalysis*, **204**(2), 339-347(2001).
- Tomishige, K. and Kunitomi, K., "Catalytic and Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate Starting from Carbon Dioxide Using CeO₂-ZrO₂ Solid Solution Heterogeneous Catalyst: Effect of H₂O Removal from the Reaction System," *Applied Catalysis A: General*, **237**(1/2), 103-109(2002).
- Bertilsson, F. and Karlsson, H. T., "CO₂ Utilization Options, Part II: Assessment of Dimethyl Carbonate Production," *Energy Convers. Mgmt.*, **37**(12), 1733-1739(1996).
- Ono, Y., "Dimethyl Carbonate for Environmentally Benign Reactions," *Catalysis Today*, **35**(1/2), 15-25(1997).
- Wu, X. L., Meng, Y. Z., Xiao, M. and Lu, Y. X., "Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate (DMC) Using Cu-Ni/VSO as Catalyst," *J. Molecular Catalysis A: Chemical*, **249**(1/2), 93-97 (2006).
- Fang, S. and Fujimoto, K., "Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate from Carbon Dioxide and Methanol Catalyzed by Base,"

- Applied Catalysis A: General*, **142**(1), L1-L3(1996).
8. Wu, X. L., Xiao, M., Meng, Y. Z. and Lub, Y. X., "Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate on H₃PO₄ Modified V₂O₅," *J. Molecular Catalysis A: Chemical*, **238**(1/2), 158-162(2005).
 9. Ballivet-Tkatchenko, D., Chambrey, S., Keiski, R., Ligabue, R., Plasseraud, L., Richard, P. and Turunen, H., "Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate with Supercritical Carbon Dioxide: Characterization of a Key Organotin Oxide Intermediate," *Catalysis Today*, **115**(1/4), 80-87(2006).
 10. Yoshida, Y., Arai, Y., Kado, S., Kunimori, K. and Tomishige, K., "Direct Synthesis of Organic Carbonates from the Reaction of CO₂ with Methanol and Ethanol over CeO₂ Catalysts," *Catalysis Today*, **115**(1/4), 95-101(2006).
 11. Allaoui, L. A. and Aouissi, A., "Effect of the Brsted Acidity on the Behavior of CO₂ Methanol Reaction," *J. Molecular Catalysis A: Chemical*, **259**(1/2), 281-285(2006).
 12. Slsaacs, N. and O'Sullivan, B., "High Pressure Routes to Dimethyl Carbonate from Supercritical Carbon Dioxide," *Tetrahedron*, **55**(40), 11949-11956(1999).
 13. Pinero, R., García, J., Sokolov, M. and Cocero, M. J., "Modeling of the Phase Behaviour for the Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate from CO₂ and Methanol at Supercritical or Near Critical Conditions," *J. Chem. Thermodynamics*, **39**(4), 536-549(2007).
 14. Zhao, T., Han, Y. and Sun, Y., "Novel Reaction Route for Dimethyl Carbonate Synthesis from CO₂ and Methanol," *Fuel Processing Technology*, **62**(2/3), 187-194(2000).
 15. Sakakura, T., Choi, J.-C., Saito, Y. and Sako, T., "Synthesis of Dimethyl Carbonate from Carbon Dioxide: Catalysis and Mechanism," *Polyhedron*, **19**(5), 573-576(2000).
 16. Jiang, C., Guo, Y., Wang, C., Hu, C., Wu, Y. and Wang, E., "Synthesis of Dimethyl Carbonate from Methanol and Carbon Dioxide in the Presence of Polyoxometalates Under Mild Conditions," *Applied Catalysis A: General*, **256**(1/2), 203-212(2003).
 17. Chin, C. S., Shin, D., Won, G., Ryu, J., Kim, H. S. and Lee, B. G., "The Effects of Catalyst Composition on the Catalytic Production of Dimethyl Carbonate," *J. Molecular Catalysis A: Chemical*, **160**(2), 315-321(2000).
 18. Seo, E.-S., Park, N.-K., Chang, W.-C., Lee, T.-J. and Lee, B.-G., "Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate from Methanol and Carbon Dioxide," *Korean Chem. Eng. Res.*, **40**(1), 9-15(2002).
 19. Seo, E.-S., Park, N.-K., Chang, W.-C., Lee, T.-J. and Lee, B.-G., "Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate by Ce_{1-x}Zr_xO₂ Catalysts," *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **13**(3), 241-246(2002).
 20. Reddy, B. M., Sreekanth, P. M., Lakshmanan, P. and Khan, A., "Synthesis, Characterization and Activity Study of SO₄²⁻/Ce_xZr_{1-x}O₂ Solid Superacid Catalyst," *J. Molecular Chemistry A: Chemical*, **244**(1/2), 1-7(2006).
 21. Reddy, B. M., Sreekanth, P. M. and Lakshmanan, P., "Sulfated Ce_{1-x}Zr_xO₂ Solid Acid Catalyst for Solvent Free Synthesis of Coumarins," *J. Molecular Chemistry A: Chemical*, **256**(1/2), 290-294(2006).
 22. Zaki, M. I., Hasan, M. A. and Pasupulety, L., "Surface Reactions of Acetone on Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, and CeO₂: IR Spectroscopic Accessment of Impacts of the Surface Acid-base Properties," *Langmuir*, **17**(3), 768-774(2001).
 23. Rodriguez, J. A., Wang, X., Liu, G., Hanson, J. C., Hrbek, J., Peden, C. H. F., Iglesias-Juez, A. and Fernandez-Garcia, M., "Physical and Chemical Properties of Ce_{1-x}Zr_xO₂ Nanoparticles and Ce_{1-x}Zr_xO₂ (111) Surfaces: Synchrotron-based Studies," *J. Molecular Chemistry A: Chemical*, **228**(1/2), 11-19(2005).