

염기 촉매를 이용한 디메틸카보네이트 합성에서 ZnCl_2 조촉매의 영향

김동우 · 박문석 · 김문일 · 박대원[†]

부산대학교 화공생명공학부
609-735 부산광역시 금정구 장전동 산 30번지
(2011년 8월 17일 접수, 2011년 10월 21일 채택)

Effect of ZnCl_2 Co-catalyst in the Synthesis of Dimethyl Carbonate from Ethylene Carbonate and Methanol by Using Base Catalysts

Dong-Woo Kim, Moon-Seok Park, Moon-Il Kim and Dae-Won Park[†]

School of Chemical and Biomolecular Engineering, Pusan National University, Jangjeon-dong, Gumjeong-gu, Busan 609-735, Korea
(Received 17 August 2011; accepted 21 October 2011)

요 약

이산화탄소를 이용하여 디메틸카보네이트(DMC)를 제조하는 반응은 지구온난화 현상의 주요 원인으로 지적되는 이산화탄소의 효율적 전환 방법의 하나로 주목 받고 있다. DMC는 유독한 포스겐과 디메틸설파이트를 대체하는 반응 매개체, 가솔린 연료 첨가제, 폴리카보네이트 수지의 전구체 등으로 다양하게 활용되고 있다. 본 연구에서는 에틸렌카보네이트(EC)와 메탄올의 에스테르 교환반응에 의한 DMC의 제조 반응에 대하여 이온성 액체와 금속 촉매의 특성을 조사하였다. 촉매 스크리닝 실험 결과 [Choline][OH]와 [BMIm][OH]가 금속염인 MgO, ZnO, CaO보다 더 좋은 촉매 활성을 나타내었다. [Choline][OH] 촉매에 대해서 반응변수인 반응온도, MeOH/EC 몰비, 이산화탄소 압력이 반응에 미치는 영향을 고찰하였다. 반응온도가 높고 MeOH/EC 몰비가 클수록 EC의 전환율이 증가하였다. 그러나 이산화탄소 압력의 영향에서는 1.34 MPa에서 최고의 DMC 수율을 나타내었고 그 이상의 압력에서는 DMC 수율이 오히려 감소하였다. ZnCl_2 를 조촉매로 사용한 경우 각각 촉매의 활성보다 더 높은 활성을 나타내어 시너지 효과가 관찰되었으며, 이것은 혼합촉매의 산-염기적 특성에 기인하는 것으로 판단된다.

Abstract – The synthesis of dimethyl carbonate(DMC) is a promising reaction for the use of naturally abundant carbon dioxide. DMC has gained considerable interest owing to its versatile chemical reactivity and unique properties such as high oxygen content, low toxicity, and excellent biodegradability. In this study, the synthesis of DMC through the transesterification of ethylene carbonate(EC) with methanol was investigated by using ionic liquid and metal oxide catalysts. The screening test of different catalysts revealed that choline hydroxide ([Choline][OH]) and 1-*n*-butyl-3-methyl imidazolium hydroxide([BMIm][OH]) had better catalytic performance than metal salts catalysts such as MgO, ZnO and CaO. The effects of reaction parameters such as reaction temperature, MeOH/EC mole ratio, and carbon dioxide pressure on the reactivity of [Choline][OH] catalyst were discussed. High temperature and high MeOH/EC mole ratio were favorable for high conversion of EC. However, the yield of DMC showed a maximum when carbon dioxide pressure was 1.34 MPa, and then it decreased for higher carbon dioxide pressure. Zinc chloride(ZnCl_2) was used as co-catalyst with the ionic liquid catalyst. The mixed catalyst showed a synergy effect on the EC conversion and DMC yield probably due to the acid-base properties of the catalysts.

Key words: Ethylene Carbonate, Methanol, Dimethyl Carbonate, Ionic Liquid Catalyst

1. 서 론

최근 지구 온난화 현상의 심각성이 전 세계적으로 공감대를 형성하고 있으며 주요 원인으로 지목되는 이산화탄소의 저감과 효율적 전환에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다[1]. 이산화탄소를 이용하

여 디메틸카보네이트(DMC)를 제조하는 반응이 아주 좋은 예의 하나이다. DMC는 반응물과 용매로서의 다양성과 인간건강과 환경에 대해 독성이 없기 때문에 최근에 많은 주목을 받고 있다.

DMC는 유독한 포스겐과 디메틸설파이트(dimethyl sulfate)를 대체하여 유용한 카르보닐화 반응(carbonylation)과 메틸화 반응(methylation)의 매개체로서 다양하게 적용될 수 있다[2]. 또한 DMC는 MTBE(methyl *tert*-butyl ether)보다도 세배 더 많은 산소를 함유하는 물질이기 때문에 가솔린연료 첨가제로서의 DMC의 이용 가능

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

[‡]이 논문은 한국에너지기술연구원 조순행 박사의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

성에 대해 많은 연구가 수행되고 있다[3]. 그리고 DMC는 폴리카보네이트(polycarbonate) 합성수지의 전구체로서 사용되며[2], 높은 유전상수를 가지기 때문에 리튬전지의 전해질로서도 사용된다[4].

종래의 방식에 의하면 DMC는 통상 메탄올과 포스젠 및 고농도의 가성소다용액으로만 만들어 왔는데, 이 방법은 유독성인 포스젠의 사용과 고농도의 가성소다용액으로 말미암아 산업계에서는 위험성이 높아 생산을 기피하는 실정이다. 이에 따라 포스젠을 대체하는 공정으로 EniChem 공정[5]과 Ube 공정[6]이 개발되었다. 그러나 EniChem 공정은 일산화탄소와 메탄올을 염화구리 촉매를 사용하여 공기 중의 산소를 산화시켜 제조하는 방법인데, 유독한 CO를 원료로 사용하고 전환율이 낮으며 에너지 비용이 많이 드는 단점이 있다. 또한 Ube 공정은 메탄올을 이산화질소로 산화하여 메틸나이트레이트를 만들어 수분을 제거한 후, 일산화탄소와 백금촉매 하에서 반응시켜 DMC를 제조하고 산화질소는 다시 공기와 접촉시켜 이산화질소를 만든 다음 순환하는 공정이다. 그러나 이 공정도 유독하고 부식성이 강한 일산화탄소 및 산화질소를 사용함으로써 부식방지를 위한 반응장치, 폭발방지를 위한 안전장치와 정밀한 온도조절장치 등을 필요로 하며 반응물의 누출위험 등의 문제점이 있다.

상기 공정의 대안으로서 에틸렌카보네이트(EC)를 메탄올로 에스테르 교환반응시켜 DMC와 에틸렌글리콜(EG)을 제조하는 연구도 활발히 진행되고 있다[7-10]. EC는 150~175 °C에서 4급암모늄염과 같은 촉매를 사용하여 에틸렌옥사이드(EO)와 이산화탄소로부터 잘 알려진 공정에 의하여 합성될 수 있다[11]. 이 DMC 제조 공정은 4급암모늄염에 $ZnCl_2$ 와 같은 조촉매를 첨가하면 반응조건을 더 완화할 수 있다[12]. 이 반응은 주석, 지르코늄, 티타늄 복합물의 존재 하에 균일상에서 진행되므로 온화한 압력조건과 대략 100~150 °C의 온도에서 용이하게 조업이 가능하다[13]. 또한 균일상-비균일상 염기성 촉매, 산성 촉매 둘 다 위 반응을 위해 사용될 수 있다. 그러나 염기성 촉매를 사용한 반응이 DMC의 합성에 가장 효과적인 것으로 알려져 있다[14]. 최근에 티타늄 실리케이트(titanium silicate(TS-1)) 분자체로 처리된 포타슘 카보네이트(potassium carbonate)를 기본으로 하는 새로운 비균일상 촉매가 보고되었다[9]. 불행히도 EC와 메탄올의 에스테르 교환반응은 평형반응이며 DMC의 생성이 열역학적으로 불리하다. DMC의 낮은 수율을 개선하기 위해 여러 가지 방법들이 제안되고 있다. 예를 들면 증류를 통해 반응 혼합물로부터 DMC/ CH_3OH 의 공비혼합물으로써 DMC를 제거해 주거나[15] 생성된 DMC를 선택적 용매추출에 의해 제거하는 방법이 있다[16].

한편 근래에 들어서 이온성 액체(ionic liquid)에 대한 관심이 전 세계적으로 고조되고 있다. 이온성 액체는 유기(비금속) 음이온과 유기(금속) 양이온이 결합해 만들어진 염이지만 다른 염들이 보통 800 °C 이상 고온에서 녹는 데 비해 상온에서 액체 상태로 존재한다. 이온성 액체는 물처럼 많은 물질을 녹이는 능력을 가진 것은 물론 휘발성이 없어 유기 용매에서 흔히 나타나는 고약한 냄새에 시달리지 않아도 되며 폭발할 염려도 없고 환경오염도 일으키지 않는다. 기존의 킬랄 촉매는 값이 비싸 뿐 아니라 독성이 강해 광범위하게 사용할 수 없지만 이온성 액체는 이용 목적에 따라 양이온과 음이온의 다양한 조합이 가능하므로 이용 범위도 매우 넓다. 이와 같이 이온성 액체는 비휘발성, 비가연성, 400 °C까지 액체로서의 안정성, 유기물과 무기물에 대한 높은 용해 능력, 금속에 대한 비배위 결합성, 그리고 높은 전기 전도성 등 독특한 화학적, 물리적, 전기적 특성을 갖고 있는 신개념의 청정 매체이다[17-21]. 또한 이를 촉매로 이용한 반응

의 예가 많이 보고되고 있다[22].

저자들은 이전에 발표한 연구에서 여러 가지 에폭시화합물과 이산화탄소의 부가 반응에 의한 5원환 카보네이트의 합성 반응에 이온성 액체를 촉매로 사용하였다[23-25]. 본 연구에서는 EC와 메탄올로부터 DMC를 제조하는 반응에 대하여 반응온도, 이산화탄소 압력, $MeOH/EC$ 몰비 등이 반응에 미치는 영향을 중점적으로 조사하였다. 또한 이온성 액체 촉매와 $ZnCl_2$ 의 혼합 촉매를 사용하여 $ZnCl_2$ 조촉매의 영향에 대해서 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 촉매

본 연구에 사용된 금속염 촉매 MgO , ZnO , CaO , K_2CO_3 및 이온성 액체 촉매 $[Choline][OH]$ 는 Aldrich-Sigma에서 고순도의 시약으로 구매하여 별다른 전처리 없이 사용하였다. 그리고 이온성 액체 촉매 $[BMIm][OH]$ 는 $[BMIm][Br]$ (1-*n*-butyl-3-methylimidazolium bromide, Aldrich-Sigma)과 KOH (Aldrich-Sigma)의 음이온 교환반응으로 제조하였다. 먼저 500 mL 둥근 플라스크에서 이온성 액체 $[BMIm][Br]$ 40 mmol과 용매 디클로로메탄(dichloromethane) 20 mL을 섞은 용액에 KOH 40 mmol을 첨가하여 상온, 대기압에서 10시간 동안 강한 교반을 시킨 다음 반응이 끝난 후 침전된 KBr 을 여과시키면 점도가 높은 액체가 얻어진다. 이 액체를 미 반응물과 용매를 제거하기 위해 디에틸에테르(diethylether)로 2~3회 세척을 한 다음 상온에서 건조 후에, 90 °C에서 10시간 건조를 하면 최종적으로 진한 갈색의 이온성 액체 $[BMIm][OH]$ 가 제조된다.

2-2. 촉매의 특성 분석

FT-IR spectroscopy(960981A, Bruker) 분석을 통해 제조된 $[BMIm][OH]$ 의 구조분석을 실시하였다. Fig. 1에서 3,300~3,500 cm^{-1} 범위에서 넓게 퍼진 -OH stretching의 피크가 관찰되어 음이온 교환반응이 성공적이었음을 알 수 있었다. 또한 3,145 cm^{-1} 와 3,091 cm^{-1} 에서 -C-H ring stretching 그리고 1,259 cm^{-1} 에서 -C-N 피크의 확인을 통해 이온성 액체의 이미다졸 구조의 확인과 1,566 cm^{-1} , 1,463 cm^{-1} 에서 methyl의 -C-H stretching 및 2,935 cm^{-1} , 2,873 cm^{-1} 에서 butyl의

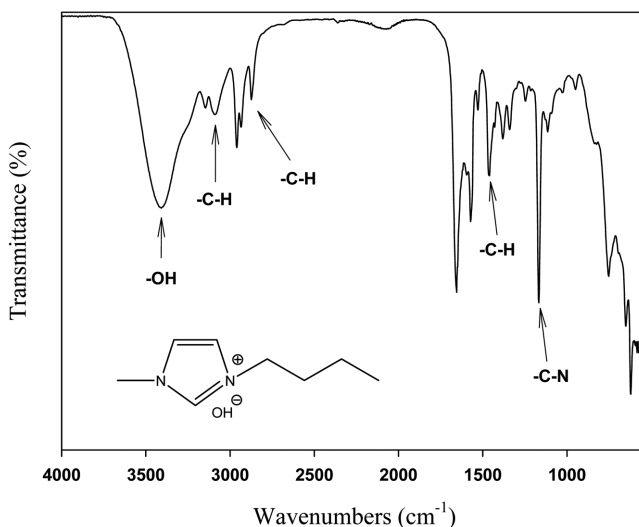


Fig. 1. FT-IR spectra of the $[BMIm][OH]$.

-C-H stretching 피크의 확인을 통해 음이온 교환반응을 하는 동안 양 이온의 구조는 변하지 않았음을 알 수 있었다.

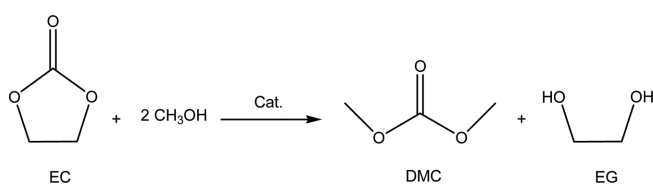
2-3. EC와 메탄올로부터 DMC 제조

에틸렌카보네이트와 메탄올의 에스테르 교환 반응은 20 mL의 회분식 스텐레스 반응기에 25 mmol(2.1 g)의 EC와 200 mmol(8.1 mL)의 메탄올을 일정량의 촉매와 함께 넣은 다음 이산화탄소를 공급하여 압력을 조절한 후 원하는 반응온도에 이르면 교환과 함께 반응을 개시한다. 반응이 끝나면 급냉하여 반응 압력을 제거한 다음 생성물을 불꽃이온 검출기(FID)와 HP-5 capillary 칼럼(phenyl methyl siloxane)이 장착된 가스크로마토그래프(GC, HP6890N)를 사용하여 분석하였다. 내부표준법을 사용하여 한계반응물인 EC를 기준으로 전회율과 생성물인 DMC와 EG의 수율을 계산하였으며 표준물질로는 에틸벤젠을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

EC와 메탄올의 에스테르 교환 반응은 Scheme 1과 같이 DMC와 EG를 함께 생성하는데 본 연구에서는 고압 회분식 반응기에서 실험을 수행하였다. 주 생성물인 DMC와 EG 외에도 부산물로서 아주 소량의 디에틸에테르(diethylether)와 글리콜모노에틸에테르(glycol monoethylether)가 관찰되기도 한다.

Table 1은 160 °C, 이산화탄소 압력 1.34 MPa에서 각종 촉매를 사용하여 6시간 실험한 결과의 EC 전회율, DMC와 EG의 수율을 나타낸다. 염기성 금속산화물인 ZnO, CaO, MgO 등이 45.5~72.7%의 EC 전회율을 나타내었고, K₂CO₃는 55.8%의 전회율을 보였다. Wei 등 [26]의 연구에서도 염기성 촉매가 본 반응에 효과적인 것으로 보고된 바 있다. 따라서 본 연구에 사용한 이온성 액체 촉매도 음이온으로 OH기를 가지는 [BMIm][OH]와 [Choline][OH]를 선정하여 반응성을 조사하였다. 이온성 액체 촉매가 금속염 촉매보다 좋은 활성을 나타내었고, 특히 양이온에도 OH기를 함께 보유한 [Choline][OH] 촉매의 성능이 가장 우수한 것으로 나타났다. 이에 따라 이후의 연구에서는 [Choline][OH]를 사용한 실험을 중점적으로 다루었다.



Scheme 1. Synthesis of DMC from EC and methanol.

Table 1. Performance of various catalysts in the synthesis of DMC from EC and methanol

Catalyst	EC conv. (%)	DMC yield (%)	EG yield (%)
ZnO	45.5	42.2	41.3
CaO	68.4	65.5	65.2
MgO	72.7	54.1	53.7
K ₂ CO ₃	55.8	52.0	51.1
[BMIm][OH]	74.4	72.6	72.5
[Choline][OH]	81.2	80.0	79.9

Reaction conditions : EC=25 mmol, MeOH=200 mmol, cat.=0.2 g, T=160 °C, P_{CO2}=1.34 MPa, reaction time=6 h.

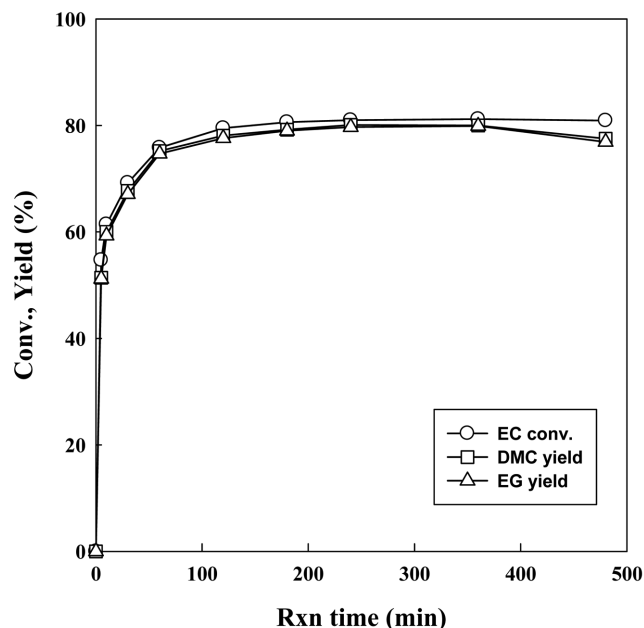


Fig. 2. Effect of reaction time on the synthesis of DMC from EC and methanol (Reaction conditions : EC=25 mmol, MeOH=200 mmol, cat.=0.2 g [Choline][OH], T=160 °C, P_{CO2}=1.34 MPa).

Fig. 2는 [Choline][OH] 촉매를 사용하여 160 °C에서 반응시간에 따른 EC 전회율과 DMC와 EG의 수율을 나타낸다. 촉매의 종류에 따라 평형에 도달하는 시간은 크게 다르다고 발표되었는데[27], LiOH나 K₂CO₃는 1시간 이내에 평형에 도달하는 반면에 KBr이나 KI는 평형 도달 시간이 6시간 이상인 것으로 알려져 있다. [Choline][OH]의 경우 3시간까지 EC 전회율이 증가하다가 그 이후에는 거의 일정한 값을 보임을 알 수 있다. DMC와 EG의 수율도 같은 경향을 보였다. 특히 8시간에서는 이들의 수율이 오히려 감소하는 것으로 나타났다는데, 이것은 고온에서 장시간 반응시키면 부산물의 생성이 증가하고 EC의 분해에 의한 에틸렌옥사이드(EO)도 생성되기 때문으로 판단된다.

Table 2는 반응온도에 따른 DMC 제조 반응 특성을 나타낸 것이다. 반응온도가 120 °C에서 180 °C로 증가함에 따라 EC의 전회율이 44.5%에서 83.9%로 증가하였고, DMC와 EG의 수율도 반응온도가 증가할수록 함께 상승하였다. 이온성액체 촉매의 가장 큰 장점 중의 하나가 고온에서도 증기압이 낮아 열안정성이 좋은 용매로 사용된다는 것인데[17], 이 실험에서는 [Choline][OH] 이온성 액체가 180 °C에서도 안정적으로 좋은 촉매 성능을 나타냄을 알 수 있다.

반응물인 MeOH와 EC의 몰비(MeOH/EC)가 반응에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 MeOH/EC를 2~12까지 변화시켜 실험한 결과를

Table 2. Effect of temperature on the synthesis of DMC from EC and methanol

Temp. (°C)	EC conv. (%)	DMC yield (%)	EG yield (%)
120	44.5	21.2	20.0
140	59.6	40.6	39.3
160	81.2	80.0	79.9
180	83.9	82.7	81.8

Reaction conditions: EC=25 mmol, MeOH=200 mmol, cat.=0.2 g [Choline][OH], P_{CO2}=1.34 MPa, reaction time=6 h.

Table 3. Effect of MeOH/EC ratio on the synthesis of DMC from EC and methanol

MeOH/EC ratio	2	4	6	8	10	12
EC conv.(%)	29.5	44.2	65.0	81.2	83.5	84.6
DMC yield(%)	28.9	43.5	64.3	80.0	78.8	76.1

Reaction conditions: EC=25 mmol, cat.=0.2 g [Choline] [OH], T=160 °C, P_{CO_2} =1.34 MPa, reaction time=6 h.

Table 4. Effect of CO₂ pressure on the synthesis of DMC from EC and methanol

CO ₂ Pressure (MPa)	EC conv. (%)	DMC yield (%)	EG yield (%)
0.72	55.4	53.8	53.5
0.93	77.6	76.5	76.1
1.13	79.8	79.0	77.9
1.34	81.2	80.0	79.7
1.55	79.1	78.3	77.6

Reaction conditions: EC=25 mmol, MeOH=200 mmol, cat.=0.2 g [Choline] [OH], reaction time=6 h.

Table 3에 나타내었다. MeOH/EC가 2일 때는 EC 전환율이 29.5%로 아주 낮고, 이 비율이 12까지 증가하면 EC 전환율도 계속 증가함을 알 수 있다. 그러나 MeOH/EC가 10 이상인 경우에 DMC의 수율은 오히려 약간 감소하는 경향을 보였다. 이와 같은 경향은 De 등[28]의 연구에서도 관찰된 것으로 메탄올의 농도가 너무 높으면 상대적으로 EC 농도가 너무 희석되어 DMC 제조 반응속도가 느리게 되기 때문으로 판단된다.

Table 4는 이산화탄소 압력이 DMC 제조 반응에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 이산화탄소의 압력이 0.72 MPa에서 1.34 MPa까지 증가하면 EC의 전환율과 DMC의 수율이 증가함을 알 수 있다. EC와 메탄올로부터 DMC를 제조하는 반응은 이산화탄소가 직접 반응에 참여하는 것은 아니지만 이산화탄소의 압력이 높으면 EC가 EO와 CO₂로 분해되는 것을 방지하는 효과가 있는 것으로 알려져 있다[29]. 그러나 이산화탄소 압력이 1.55 MPa로 높으면 EC의 전환율과 DMC 수율이 오히려 감소하는 것을 알 수 있는데, 이것은 높은 이산화탄소 압력에서는 상대적으로 반응물의 농도가 낮아 반응이 억제되는 희석효과에 의한 것으로 판단된다.

한편 이온성 액체와 함께 사용하는 ZnCl₂의 조촉매 특성을 알아보기 위하여 [Choline][OH]와 ZnCl₂의 기계적 혼합물을 촉매로 사용하여 160 °C, 이산화탄소 압력 1.34 MPa에서 실험한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 순수한 [Choline][OH]는 EC 전환율이 81.2%, DMC 수율은 80.0%이었고, ZnCl₂ 자체의 EC 전환율은 55.8%, DMC 수율은 54.1%이었다.

ZnCl₂의 무게 분율이 0.25, 0.5, 0.75인 세가지 혼합촉매의 EC 전환율과 DMC 수율은 [Choline][OH]와 ZnCl₂가 전혀 상호작용을 하지 않는다는 가정에서 나타내는 값(그림에서 점선으로 나타낸 값)보다 훨씬 높은 값을 나타내어 ZnCl₂ 조촉매에 의한 상간협동(phase cooperation) 현상에 기인한 시너지 효과가 있음을 알 수 있다. ZnCl₂의 무게 분율이 0.75일 때 EC 전환율과 DMC 수율은 각각 90.3%와 86.1%로 가장 높은 값을 나타내었다.

[BMIm][OH]와 ZnCl₂의 혼합 촉매에 대한 실험 결과는 Fig. 4에 나타내었다. 이 경우에도 앞에서 [Choline][OH]와 ZnCl₂ 혼합촉매와 마찬가지로 상간협동 현상에 의한 시너지 효과가 관찰되었고 ZnCl₂의 무게분율이 0.75일 때 가장 좋은 촉매활성을 나타내었다.

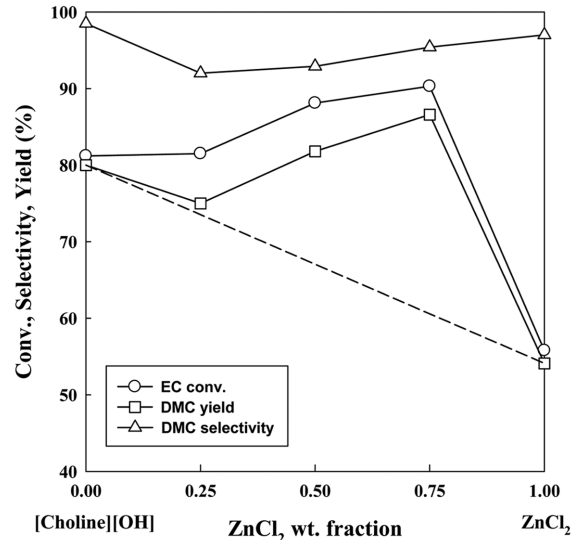


Fig. 3. Conversion of EC, selectivity and yield of DMC for mixed catalysts of [Choline][OH] and ZnCl₂ (Reaction conditions: EC=25 mmol, MeOH=200 mmol, cat.=[Choline][OH], co-cat.=ZnCl₂, T=160 °C, P_{CO_2} =1.34 MPa).

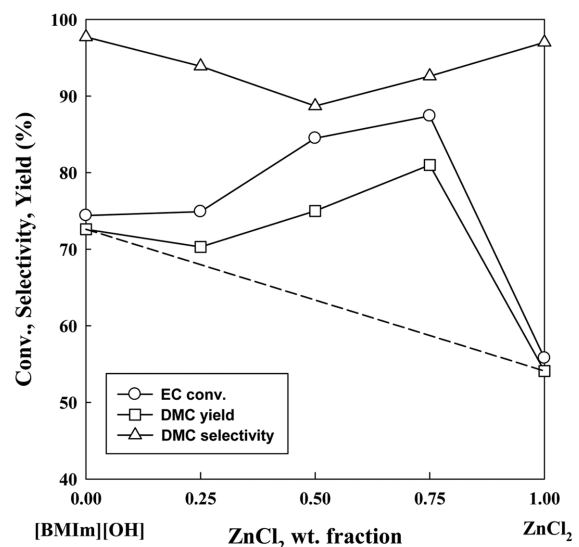


Fig. 4. Conversion of EC, selectivity and yield of DMC for mixed catalysts of [BMIm][OH] and ZnCl₂ (Reaction conditions: EC=25 mmol, MeOH=200 mmol, cat.=[BMIm][OH], co-cat.=ZnCl₂, T=160 °C, P_{CO_2} =1.34 MPa).

EC와 메탄올의 에스테르 교환 반응의 메커니즘에 의하면 염기 촉매에 의하여 CH₃OH의 H⁺가 떨어져 나가면서 CH₃O⁻ 형태로 활성화되어서 EC와 반응이 진행된다고 보고되었다[26]. 또한 산성 촉매의 경우에는 촉매의 산점에 의해 EC의 카르보닐 그룹이 활성화되거나[30] 산점에 메탄올이 흡착되어 메틸 카르보양이온(methyl carbocation)을 형성됨으로써 DMC가 합성된다는 것으로 알려져 있다[31]. [Choline][OH]와 [BMIm][OH]는 브렌스테르 염기점을 보유하고 있고, 같이 사용한 ZnCl₂의 Zn은 루이스산점, Cl⁻도 루이스 염기점을 가지고 있어 반응이 촉진되는 것으로 판단된다. 한편 최근에 발표된 Abbott 등[32]의 연구결과에 의하면 [Choline][Cl]을 ZnCl₂와 함께 150 °C에서 가열하면 190 °C까지도 열에 안정하고 습기에도 안정하며 상온에서 액체상태로 존재하는 새로운 이온성 액체가 생성된

다고 보고하였다. 따라서 이 혼합촉매에 대한 정확한 역할 규명을 위해서는 향후 체계적인 연구가 계속 수행될 필요가 있다고 판단된다.

4. 결 론

EC와 메탄올의 에스테르 교환반응에 의한 DMC의 제조에 대하여 금속염과 이온성 액체의 촉매 성능을 비교한 결과 [Choline][OH]와 [BMIm][OH]가 별도의 용매를 사용하지 않고도 좋은 활성을 나타내었다. 반응온도, MeOH/EC 몰비, 그리고 이산화탄소 압력이 증가할수록 EC의 전화율과 DCM 및 EG의 수율은 증가하였다. 이들 변수의 값이 너무 높을 경우 전화율이 다소 감소하는 경향을 나타내었다. [Choline][OH]에 ZnCl₂를 조촉매로 첨가하였을 때 각각의 촉매 활성의 산술평균 값보다 더 큰 활성을 보이는 상승효과가 관찰되었다.

감 사

본 연구는 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년) 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Sakakura, S. and Kohno, K., "The Synthesis of Organic Carbonates from Dioxide," *Chem. Commun.*, 1312-1300(2009).
2. Shaikh, A. A. and Sivaram, S., "Organic Carbonate," *Chem. Rev.*, **96**, 951-976(1996).
3. Pacheco, M. A. and Marshall, C. L., "Review of Dimethyl Carbonate (DMC) Manufacture and Its Characteristics as a Fuel Additive," *Energy Fuels*, **11**(1), 2-26(1997).
4. Ono, Y., "Catalysis in the Production and Reactions of Dimethyl Carbonate, an Environmentally Benign Building Block," *Appl. Catal. A: Gen.*, **155**, 133-166(1997).
5. Romano, U., "Dimethyl Carbonate and Its Production Technology," *Chim. Ind.*, **75**, 303-306(1993).
6. Uchiumi, S., Ataka, K. and Matsuzaki, T., "Oxidative Reactions by a Palladium-alkyl Nitrite System," *J. Organomet. Chem.*, **576**, 279-289(1999).
7. Ahn, B. S., Lee, B. G., Kim, H. S. and Han, M. S., "Kinetics of Dimethyl Carbonate Synthesis from Ethylene Carbonate and Methanol Using Alkalimetal Compounds as Catalyst," *React. Kinet. Catal. Lett.*, **73**, 33-38(2001).
8. Kondoh, T., Okada, Y., Tanaka, F., Asaoka, S. and Yamamoto, S., "Method of Producing Dialkylcarbonate," U.S. Patent No. 5,436,362 (1995).
9. Tatsumi, T., Watanabe, Y. and Koyano, K. A., "Synthesis of Dimethyl Carbonate from Ethylene Carbonate and Methanol using TS-1 as Solid Base Catalyst," *Chem. Commun.*, 2281-2282(1996).
10. Watanabe, Y. and Tatsumi, T., "Hydrotalcite-type Materials as Catalysts for the Synthesis of Dimethyl Carbonate from Ethylene Carbonate and Methanol," *Micropor. Mesopor. Mater.*, **22**, 399-407(1998).
11. Peppel, W. J., "Preparation and Properties of the Alkylene Carbonates," *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 767-770(1958).
12. Buysch, H. J. and Klausener, A., "Process for the Preparation of Dialkyl Carbonates," European Patent No. 499,924(1992).
13. Knifton, J. F., "Process for the Synthesis of Ethylene Glycol and Dimethyl Carbonate," U.S. Patent No. 4,661,609(1987).
14. Knifton, J. F. and Duranleau, R. G., "Ethylene Glycol-dimethyl Carbonate Cogeneration," *J. Mol. Catal.*, **67**, 389-399(1991).
15. Romano, U. and Melis, U., "Process for the Preparation of Dialkyl Carbonates," U.S. Patent No. 4,062,884(1977).
16. Pacheco, M. A., Darrington, F. D., Reier, J. C. and Alexander, B. D., "Reaction Extraction of Alkyl Carbonate," U.S. Patent No. 5,489,703(1996).
17. Sheldon, R., "Catalytic Reactions in Ionic Liquids," *Chem. Commun.*, 2399-2407(2001).
18. Zhao, D. B., Wu, M., Kou, Y. and Min, E. Z., "Ionic Liquids: Applications in Catalysis," *Catal. Today*, **74**, 157-189(2002).
19. Wasserscheid, P. and Keim, W., "Ionic Liquids-New "Solutions" for Transition Metal Catalysis," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**(21), 3772-3789(2000).
20. Jairton, D., Roberto, F. D. S. and Paulo, A. Z. S., "Ionic Liquid (molten salt) Phase Organometallic Catalysis," *Chem. Rev.*, **102**(10), 3667-3692(2002).
21. Marsh, K. N., Deev, A., Wu, A. C. T., Tran, E. and Klamt, A., "Room Temperature Ionic Liquids as Replacements for Conventional Solvents - a Review," *Korean J. Chem. Eng.*, **19**(3), 357-362(2002).
22. Song, C. E., Shim, W. H., Roh, E. J. and Choi, J. H., "Scandium(III) Triflate Immobilised in Ionic Liquids: a Novel and Recyclable Catalytic System for Friedel-Crafts Alkylation of Aromatic Compounds with Alkenes," *Chem. Commun.*, 1695-1696(2000).
23. Mun, N. Y., Kim, K. H., Park, D. W., Choe, Y. and Kim, I., "Copolymerization of Phenyl Glycidyl Ether with Carbon Dioxide Catalyzed by Ionic Liquids," *Korean J. Chem. Eng.*, **22**, 556-559(2005).
24. Lee, E. H., Cha, S. W., Manju, M. D., Choe, Y., Ahn, J. Y. and Park, D. W., "Cycloaddition of Carbon Dioxide to Epichlorohydrin Using Ionic Liquid as a Catalyst," *Korean J. Chem. Eng.*, **24**(3), 547-550(2007).
25. Manju, M. D., Ahn, J. Y., Lee, M. K., Shim, H. L., Kim, K. H., Kim, I. and Park, D. W., "Moderate Route for the Utilization of CO₂-Microwave Induced Copolymerization with Cyclohexene Oxide using Highly Efficient Double Metal Cyanide Complex Catalysts Based on Zn₃[Co(CN)₆]," *Green Chem.*, **10**(6), 678-684(2008).
26. Wei, T., Wang, m., Wei, W., Sun, Y. and Zhong, B., "Effects of Base Strength and Basicity on Catalytic Behavior of Solid Bases for Synthesis of Dimethyl Carbonate from Propylene Carbonate and Methanol," *Fuel Process. Tech.*, **83**, 175-172(2003).
27. Ahn, B. S., Lee, B. G., Kim, H. S. and Han, M. S., "Synthesis of Dimethyl Carbonate by Transesterification Reaction Between Carbonate and Methanol," Proc. 10th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineers, 17-21 Oct., Kitakyushu, Japan(2004).
28. De, C., Lu, B., Lv, H., Yu, Y., Bai, Y. and Cai, Q., "One-pot Synthesis of Dimethyl Carbonate from Methanol, Propylene Oxide and Carbon Dioxide over Supported Choline Hydroxide/MgO," *Catal. Lett.*, **128**, 459-464(2009).
29. Bhanage, B. M., Fujita, S. I., Ikushima, Y., Torii, K. and Arai, M., "Synthesis of Dimethyl Carbonate and Glycols from Carbon Dioxide, Epoxides and Methanol Using Heterogeneous Mg

- Containing Smectite Catalysts: Effect of Reaction Variables on Activity and Selectivity Performance," *Green Chem.*, **5**, 71-75(2003).
30. Murugan, C. and Bajaj, H. C., "Transesterification of Propylene Carbonate with Methanol Using Mg-Al-CO₃ Hydrotalcite as Solid Base Catalyst," *Indian J. Chem.*, **49**, 1182-1188(2010).
31. Jung, K. T. and Bell, A. T., "An *in situ* Infrared Study of Dimethyl Carbonate Synthesis from Carbon Dioxide and Methanol Over Zirconia," *J. Catal.*, **204**, 339-347(2001).
32. Abott, A. P., Capper, G., Davies, D. L., Munro, H. L., Rasheed, R. K. and Tambyrajah, V., "Preparation of Novel, Moisture-stable, Lewis-acidic Ionic Liquids Containing Quaternary Ammonium Salts with Functional Side Chains," *Chem. Commun.*, 2010-2011 (2010).