

Dimethyl Carbonate의 효율적인 정제공정 연구

† 이상원* · 김성일** · 전석근** · 박두곤** · 박근호*** · 이수*** · 박소진*

* 충남 대전시 충남대학교 화학공학과

** 경기도 평택시 모곡동 440-3, 삼진순약공업 중앙연구소

*** 경남 창원시 창원대학교 화공시스템공학과

(2007년 9월 12일 접수 ; 2007년 12월 3일 채택)

A Study on the Efficient Purification Process of Dimethyl carbonate

Sang-Won Lee* · Sung-Il Kim** · Suk-Keun Chun** · Du-Goan Park** · Soo Lee***
Keun-Ho Park*** · So-Jin Park*

*Department of Chemical and Engineering, Chung Nam National University, Teajeon-City,
Chungchungnam-Do, Korea

**R&D center, Samchun Pure Chemical Ind. Co., LTD, Pyongtack-City, Kyungki-Do, Korea

***Department of Chemical engineering, Chang Won National University, Changwon-City,
Kyeongsangnam-Do, Korea

(Received September 12, 2007 ; Accepted December 3, 2007)

Abstract : This paper is studied on the efficient purification process of dimethyl carbonate (DMC) from the melt layer crystallization combining crystallization process, sweating process and distillation recovery process. Purity and yield of DMC crystal depended mainly on the crystallization temperature, cooling rate, sweating temperature sweating rate. Through the optimization of crystallization and sweating operation, DMC crystal can be upgraded to very high purity over 99.9% and high yield over 85%.

Key words: Dimethyl carbonate, Efficient Purification, melt crystallization, Sweating

1. 서 론

Dimethyl carbonate(DMC)는 상온에서 무색, 무취의 액상으로 최근 환경친화적 환경제품의 하나로 생분해성을 가진 화학물질이며, 카르보닐화제, 메틸화제(dimethyl sulfate의 대체시약), 옥탄가향상제로서 polycarbonate수지와

polyurethane수지의 제조, 의약품·농약의 중간체 합성, 난분해성 MTBE의 대체품목으로 가솔린 첨가제에 다양하게 이용되고 있으며, 전자부품 산업과 자동차 산업의 발전으로 인해 그 수요량도 급격하게 커지고 있는 물질이다[1].

DMC의 합성법은 포스겐법, 메탄올산화법, 메틸니트릴법, 에스테르 교환법, CO₂를 이용한 직접합성법 등이 있다[2]. 포스겐을 직접 이용한 과거의 합성방법은 공정도입부 및 부산물 등의 전 공정상에서 포스겐의 유해성으로 인해 환경

† 주저자 (E-Mail : prin7866@hnmail.net)

오염 측면에서 상당히 큰 문제점을 유발시켜 왔으며, 비용적 측면에서 폐기물처리비 및 장치의 부식에 의한 수리비, 합성수율의 낮은 효율성 등의 많은 단점을 가지고 있다. 이러한 포스겐의 대체공정의 일환으로 메탄올의 oxidative carbonylation을 이용한 메탄올 산화법에 의한 ENIChem 공정[3-5], 산화질소를 매개로하는 methylnitrite법 의한 Ube 공정[6-8], Ethylene carbonate(EC)를 매개로한 에스테르교환법인 Bayer공정 등이 상용화되었고[9], 최근에는 Degusa Huls, BASF, GE, Asahi Chemical, Texaco, Dow, Mitsubishi Chemical사에서 넌포스겐공정에 의한 상업적인 생산이 이루어지고 있다[11-14].

산업적으로 가장 널리 사용되고 있는 DMC의 제조법은 넌포스겐법의 에스테르교환반응법이며, 이 제조법상의 합성공정에서는 탑상부의 주 생성물로 약 95% 정도의 DMC가 생성되어지며, 미반응물은 대부분 메탄올로 구성되어진다. 메탄올과 DMC는 65°C와 90°C의 비점을 가지는데, 이들을 분리정제하기 위하여 다단계증류공정을 적용할 경우 이들 조성이 약 96% 부근에서 공비점을 형성하기 때문에 분리정제에 애로점을 가진다. 반면, 용융경막결정화공정을 적용할 경우 DMC와 메탄올의 융점이 5°C와 -100°C 정도이므로 공비점 및 공융점을 회피하여 보다 쉽게 99.99% 이상의 고순도 DMC를 고수율로 수득할 수 있는 장점을 가진다[15-22].

본 논문은 원료 DMC를 이용하여 고순도 및 고수율을 가진 DMC를 생산하기 위한 효율적 분리정제 공정에 관한 연구이다.

2. 실험

2. 1. 원료 및 분석 기기

본 연구/개발에 사용된 원료 Dimethyl carbonate(DMC)는 SHANDONG SHIDA

SHENGHUA CHEMICAL사의 중국산 원료를 구매하여 사용하였다. 상기 원료의 순도 분석은 Gas Chromatograph(GC)을 이용하였으며, 분석 결과 값은 불순물로는 methanol(MeOH)이 4.8% 였으며, Dimethyl carbonate(DMC)가 95.2% 였다. 또한, 원료의 APHA는 20 이하 이었으며, 수분함량은 503ppm 이었다. 또한, 순수 DMC의 화학적 특성은 Table 1에 나타내었다.

본 연구/개발에 사용된 분석기기로는 순도 분석을 위하여 도남(주)사의 HP-1(Asilent사 30×0.32×0.25) 칼럼과 FID detector가 장착된 DS 6200 gas chromatograph를 사용하였고, APHA(색상)를 측정하기 위하여 KS M 8001 method를 사용하였고, 수분 분석을 위해 Metrohm사의 799GPT 칼피서를 사용하였으며, 금속이온 불순물을 분석하기 위하여 SHIMADZU사의 ICPS-7500을 사용하였으며, 밀도 측정을 위해서 대광기계제작소에서 제작된 표준용액비중계를 사용하였다.

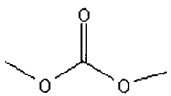
또한, DMC-Methanol의 2성분계 고-액 상평형 측정은 삼중 진공재킷을 사용한 육안으로 결정이 사라지는 온도를 측정한 방법(static method)을 적용하였다. 측정 용기는 pyrex 재질의 삼중 진공재킷(⑤, triple vacuum jacket, 내경: 50mm, 높이: 120mm) 형태로 정확한 측정을 위해 외부 재킷은 진공으로 밀봉되어 있는 형태이며, 주입된 혼합액은 교반바(magnetic stirrer bar)에 의해 균일하게 혼합하였다.

2. 2. 결정화메커니즘 분석 장치

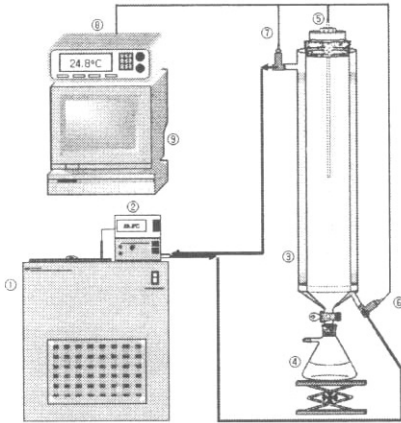
DMC-MeOH계에서 고순도 정제 가능성을 검토하기 위하여, 경막결정화공정의 보다 간단한 조작 조건으로부터 결정화메커니즘 분석하기 위하여 Figure 1과 같은 장치를 사용하였다.

장치 조작법은 먼저 원료 DMC를 결정화기 내에 주입하고, 결정화기의 내부 온도를 원료 DMC의 융점(2~4°C)보다 약간 높은 온도에서 용융상태로 유지한다. 이어서 냉각에 의한 결정

Table 1. Properties of dimethyl carbonate

molecular formula	structure	molecular weight	boiling point (°C)	melting point (°C)	density (g/cm ³)
C ₃ H ₆ O ₃		90.08	90.35±0.4	2~4	1.134

을 형성시키기 위해 일정한 냉각속도로 냉각시킨다. 이어서 결정화기의 온도를 실험조건에 따라 적절한 과냉각 온도까지 낮추어 결정화를 중지하고, 형성된 결정층으로부터 잔여액을 분리한다. 이후, 결정성장속도에 따른 결정의 순도를 측정하여 결정화메커니즘을 분석한다.



①: Circulator, ②: PID controller, ③: Layer crystallizer, ④: Residue flask
 ⑤: Temperature probe in crystallizer, ⑥: Temperature probe in inlet of coolant
 ⑦: Temperature probe in outlet of coolant, ⑧: Thermometer, ⑨: Personal computer

Fig. 1. Experimental apparatus for crystallization mechanism analysis.

2.3. 용융경막결정화 및 발한공정 장치

용융경막결정화와 발한공정은 간단한 온도 조작에 의한 상변화 원리를 공통으로 이용하는 정제공정이므로 동일 경막 결정화기에서 두 공정에 연속적으로 진행되어진다.

DMC-MeOH계에서 고순도 정제 효율성 연구 및 최적화 공정을 개발하기 위하여, 보다 정밀한 과포화도를 제어하기 위한 Figure 2와 같은 장치를 사용하였다.

장치 조작법은 먼저 원료 DMC를 결정화기 내에 주입하고, 유리조 이중자켓형 결정화기의 내부 온도(T_1)와 봉형 결정화기의 내부온도(T_2)는 원료 DMC의 융점($2\sim4^\circ\text{C}$)보다 약간 높은 온도에서 용융상태로 유지한다. 이어서 냉각에 의한 결정을 형성시키기 위해 T_1 , T_2 를 각각 특정한 냉각속도로 냉각시킨다. 이때, 결정화기의 온도는 실험조건에 따라 적절한 과냉각 온도까지 낮추어 결정화를 중지하고, 형성된 결정층으로부터 잔여액을 분리한다. 이후, 결정화기 내의 결정은 결정화기 온도를 다시 DMC의 용

점 이상으로 올려 발한공정을 진행하여 결정의 순도를 향상시킨다.

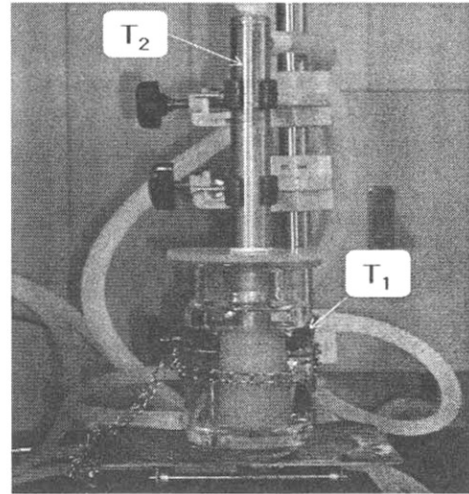
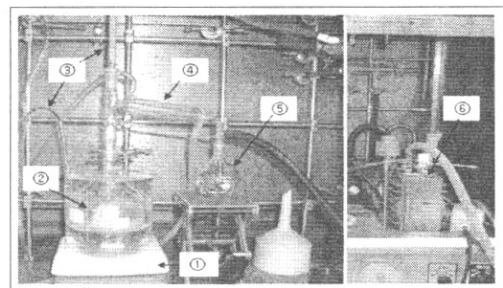


Fig. 2. Experiment apparatus for melt layer crystallization and sweating.

2.4. 진공증류 회수 장치

용융경막결정화 공정 후에 잔여액을 재활용하기 위하여 단순증류를 하였다. 단순 증류장치는 Figure 3에 나타내었다. 장치 조작법은 용융경막결정화 공정으로부터 생성된 잔여액을 Figure 3의 ②에 넣고, 증류온도 $35\sim55^\circ\text{C}$ 범위와 진공압 약 10 ± 5 torr의 범위에서 증류량의 변수에 따라서 불순물이 제거되는 정도를 측정하였다.



① hot plate and stirrer ② distillation flask ③ temperature meter
 ④ condense ⑤ product flask ⑥ vacuum pump

Fig. 3. Experimental apparatus for simple vacuum distillation.

3. 결과 및 고찰

3.1. 결정화메커니즘 연구를 통한 불순물 거동 분석

3.1.1. DMC-MeOH계의 고-액 상평형, 핵생성 온도 및 밀도 측정

DMC-MeOH계의 고-액 상평형 및 핵생성 온도는 고-액 상평형 측정장치를 이용하였고, 밀도 측정은 대광계기제작소에서 제작된 표준용액비중계를 이용하였다. Figure 4에는 DMC-MeOH계에서 DMC의 조성과 온도 변화에 따른 상평형과 핵생성 그래프를 나타내었다. 또한, Figure 5에는 DMC-MeOH계에서 DMC의 조성과 온도 변화에 따른 밀도 그래프를 나타내었다.

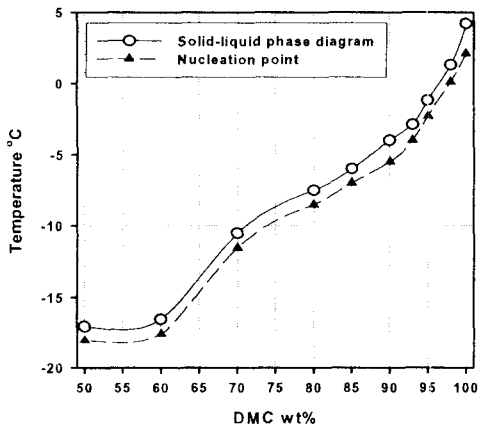


Fig. 4. Solid-liquid phase diagram and nucleation point in DMC-MeOH system.

3.1.2. 결정성장 속도에 따른 불순물 거동

DMC-MeOH계에서 고순도 정제 가능성을 검토하기 위하여, 결정성장 속도에 따른 불순물 거동분석에는 상기 Figure 1의 결정화메커니즘 분석 장치를 사용하였다.

결정성장 속도는 결정화기의 조작 조건에 따라 변하는 과포화도에 의존하며, 결정층에 포함되는 불순물의 거동은 유효분배 계수에 의존한다. 일반적으로 결정성장속도가 빠를수록 생성되는 결정층 속에 불순물이 포함될 가능성이 커져 최종제품의 순도가 낮아지는 경향을 보인다. 불순물을 포함하는 DMC의 결정화공정에서

결정성장속도는 식 (1)에 따라 측정하였다.

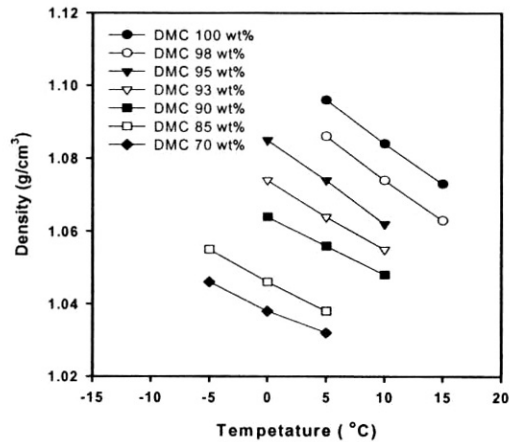


Fig. 5. Density against temperature and composition in DMC-MeOH system.

$$G = \frac{W \cdot S}{t \cdot \rho_c} \quad (1)$$

여기서, W 는 결정의 생성량, S 는 결정화기의 단면적, t 는 결정화 공정 시간, ρ_c 는 부착된 결정의 밀도이다. 상기 수식 (1)의 고정변수는 결정화기 단면적과 결정의 밀도이며, 본 연구에서 사용된 결정화기의 단면적 $S=33.66\text{cm}^2$, DMC 결정의 밀도 ρ_c 는 1.134g/cm^3 이다.

또한, 결정화에서 분리효율은 식 (2)와 같이 유효분배계수(effective distribution coefficient, K_{eff})로 나타낼 수 있다[27-28].

$$K_{eff} = \frac{X_{ic}}{X_{il}} \quad (2)$$

여기서, X_{ic} 는 형성된 결정에서 불순물의 질량 분율이며, X_{il} 은 결정과 분리된 잔여용액에서 불순물의 질량 분율이다. 즉, K_{eff} 가 1인 경우에는 결정으로부터 불순물이 전혀 분리되지 않은 경우이며, K_{eff} 가 0일 때에는 결정으로부터 불순물이 완전히 제거되는 경우이다. 이러한 유효분배계수는 평형상태의 분배계수를 의미하는 것은 아니며, 실질적으로 분리조작에서 얻어지는 분배계수를 의미한다.

Figure 6은 95% DMC-MeOH 계에서 결정성장속도(G)에 따른 유효분배계수(K_{eff}) 변화를

나타낸 것이다. Figure 6에 나타낸 결정 성장 속도(G)에 따른 유효분배계수(K_{eff})는 식 (1)과 (2)로 계산하였으며, 실험의 공통조건으로는 결정화계는 DMC-methanol 계이며, 주 불순물인 메탄올을 포함하는 DMC의 순도는 95 wt%이며, 결정화 온도 범위는 5~25°C이며, 냉각속도는 0.5~0.05K/min이다. Figure 6에서는 결정 성장속도가 감소할 수록 유효분배계수가 점점 작아져 결정성장속도가 1mm/min일 때 유효분배계수가 거의 0에 가까워지고 있다. 이 결과는 결정화 조건의 조작을 통한 결정성장속도를 제어한다면 DMC 속에 포함된 불순물을 거의 완벽하게 제거할 수 있음을 나타내고 있다.

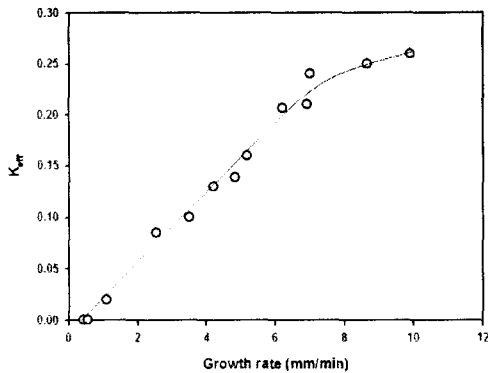


Fig. 6. Effective distribution coefficient (K_{eff}) with crystallization growth rate in DMC-MeOH system.

3.2. 용융경막 결정화 공정

용융경막결정화공정을 이용하여 DMC-MeOH 계에서 고순도 및 고수율의 DMC를 분리정제하기 위해서는 과냉각도, 냉각속도, 과포화도 조절, 발한량 등의 조작변수를 대상물질의 결정화계에 적합화 시키는 연구가 필요하다. 이를 위해서, Figure 2에 나타낸 용융경막결정화 및 발한공정을 위한 경막결정화 장치를 이용하여 실험 결과를 도출하였다.

3.2.1. 용융 경막 결정화 공정

Figure 2에서 보는 바와 같이 유리조 및 봉형의 혼합형 경막결정화기는 유리조의 온도제어(T_1)와 봉형의 온도제어(T_2)를 서로 상이하게 조절할 수 있다. 이는 경막형 결정화 공정으로부터 결정화과정동안 과포화도를 자유롭게 조절하여 고순도 및 고수율의 DMC를 생산하는

데 많은 장점을 가진다.

95 wt%의 DMC원료를 이용하여 불순물인 MeOH를 분리정제하기 위한 경막결정화공정의 실험 방법은 다음과 같다.

1. 95 wt%의 DMC 원료를 Figure 2의 경막결정화기에 넣고 용융시킨다.
2. 경막결정화기의 유리조의 최초 온도(T_{11})를 특정온도에 맞추어 셋팅한 후, 최종온도(T_{12})까지 과냉각도(ΔT_1)를 준다. 이때 과냉각도(ΔT_1)의 온도제어는 냉각속도(T_{1c})로서 조절한다.
3. 경막결정화기의 봉형결정화기의 최초 온도(T_{21})를 특정온도에 맞추어 셋팅한 후, 최종온도(T_{22})까지 과냉각도(ΔT_2)를 준다. 이때 과냉각도(ΔT_2)의 온도제어는 냉각속도(T_{2c})로서 조절한다.
4. 경막결정화공정이 종료되었을 때, 생성된 경막형 결정을 수득한 후, GC로 수득된 결정의 순도를 측정한다.

3.2.1.1. 유리조 온도(T_1) 변화

유리조 온도변화(T_1)와 봉형 결정화기 온도(T_2) 변화에 따른 실험조건 및 결과를 아래 Table 2와 Figure 7에 나타내었다. Table 2에서 보는 바와 같이, 실험 변수는 유리조의 과냉각도(ΔT_1)이며, 그 외의 실험 조건은 Table 2와 같이 고정변수로 하였다.

연구 결과분석은 Figure 7에서 보는 바와 같이, 유리조의 과냉각도(ΔT_1)가 1에서 8로 커질수록 생성된 DMC 결정의 순도는 100 wt%에서 97.5 wt%까지 감소하였고, 수득율은 5 wt%에서 90 wt% 정도까지 증감함을 알 수 있다.

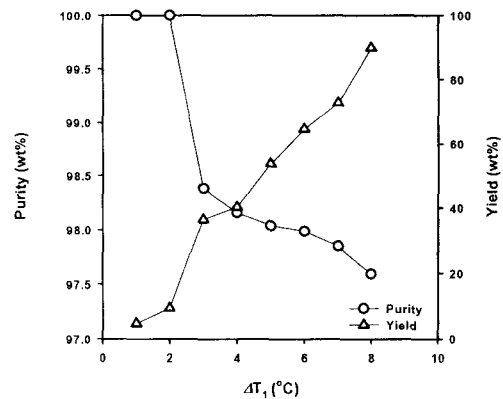


Fig. 7. Purity and yield against crystallization temperature T_1 .

Table 2. Experimental conditions with crystallization temperature T_1

		#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8
c o n d i t i o n s	crude DMC (wt%)	95	95	95	95	95	95	95	95
	T_{11} (°C)	0	0	0	0	0	0	0	0
	T_{12} (°C)	-1	-2	-3	-4	-5	-6	-7	-8
	ΔT_1 (°C)	1	2	3	4	5	6	7	8
	T_{1c} (°C/min)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	T_{21} (°C)	5	5	5	5	5	5	5	5
	T_{22} (°C)	-20	-20	-20	-20	-20	-20	-20	-20
	ΔT_2 (°C)	25	25	25	25	25	25	25	25
	T_{2c} (°C/min)	1	1	1	1	1	1	1	1
yield (wt%)	4.66	9.38	36.48	40.29	53.72	64.61	72.78	89.84	
purity (wt%)	99.999	99.999	98.379	98.155	98.037	97.986	97.848	97.593	

3.2.1.2. 유리조 냉각속도(T_{1c}) 및 봉형결정화기의 냉각속도(T_{2c}) 변화

유리조 냉각속도(T_{1c}) 및 봉형결정화기의 냉각속도(T_{2c}) 변화에 따른 실험조건 및 결과를 아래 표 3와 Figure 8에 나타내었다. Table 2에서 보는 바와 같이, 실험 변수는 유리조 냉각속도(T_{1c}) 및 봉형결정화기의 냉각속도(T_{2c}) 변화이며, 그 외의 실험 조건은 Table 3과 같이 고정변수로 하였다.

Figure 8에서 보는 바와 같이, 유리조 냉각속도(T_{1c})가 0.033°C/min에서 0.0175°C/min으로 작아질수록, 봉형결정화기의 냉각속도(T_{2c}) 변화가 0.4°C/min에서 0.05°C/min으로 작아질수록 생성된 DMC 결정의 순도는 97.9 wt%에서 98.3 wt%까지 증가하였고, 수득율은 83 wt%에서 88 wt% 정도까지 증감함을 알 수 있다.

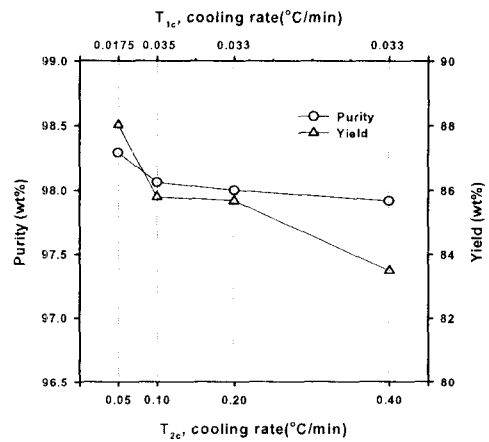


Fig. 8. Purity and yield against cooling rate T_{1c} and T_{2c} .

Table 3. Experimental conditions with cooling rate T_{1c} and T_{2c}

		#1	#2	#3	#4
c o n d i t i o n s	crude DMC (wt%)	95	95	95	95
	T_{11} (°C)	0	0	0	0
	T_{12} (°C)	-7	-7	-7	-7
	ΔT_1 (°C)	7	7	7	7
	T_{1c} (°C/min)	0.033	0.033	0.035	0.0175
	T_{21} (°C)	5	5	5	5
	T_{22} (°C)	-20	-20	-20	-20
	ΔT_2 (°C)	25	25	25	25
	T_{2c} (°C/min)	0.4	0.2	0.1	0.05
yield (wt%)	83.485	85.662	85.785	88.022	
purity (wt%)	97.915	98	98.067	98.291	

3.2.2. 발한 공정

DMC-MeOH계의 95 wt% 원료 DMC를 이용하여 고순도 DMC의 분리정제공정은 경막결정화 공정과 후처리공정인 발한공정으로 구성된다. 경막결정화 공정은 상기의 경막결정화 공정연구에서 최적조건을 도출하였고, 그 조건은 사용된 원료 DMC의 농도는 95 wt%, T_{s11} 은 0°C , T_{s12} 는 -7°C , ΔT_1 은 7°C , T_{1c} 는 $0.03^{\circ}\text{C}/\text{min}$, T_{21} 은 5°C , T_{22} 는 -20°C , ΔT_2 은 25°C , T_{2c} 는 $0.2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 등이다. 이 조건으로부터 생성된 DMC결정은 수득률이 86 ± 1 wt%, 순도가

98.1 ± 0.1 wt%이었다.

발한공정은 경막결정화공정의 후처리공정으로서 경막결정화공정의 최적조건에서 생성된 DMC 결정을 이용하여 동결정화기 내에서 진행된다. 따라서, 상기의 경막결정화 공정의 최적조건에서 상기의 순도와 수득률을 가지는 DMC 결정을 생성하였고, 이를 이용하여 Table 4와 같은 조작변수로 발한공정을 진행하여 DMC결정의 순도를 99.999 wt%까지 향상시켰다. 그 결과는 Figure 9에 나타내었다. Table 4에 사용된 기호는 발한공정의 조작에 필요한

Table 4. Experimental conditions of sweating process

		Ex 1			Ex 2		
		#1	#2	#3	#1	#2	#3
condit ions	$T_{s11}(^{\circ}\text{C})$	-20	-20	-20	-20	-20	-20
	$T_{s12}(^{\circ}\text{C})$	10	10	10	20	20	20
	$T_h (^{\circ}\text{C}/\text{min})$	0.4	0.2	0.1	0.4	0.2	0.1
yield (wt%)		85.3	82.2	78.6	80.1	77.5	74.5
purity (wt%)		99.9224	99.9517	99.9632	99.9741	99.9941	99.9953
실험		Ex 3			Ex 4		
		#1	#2	#3	#1	#2	#3
condit ions	$T_{s11}(^{\circ}\text{C})$	-20	-20	-20	-20	-20	-20
	$T_{s12}(^{\circ}\text{C})$	30	30	30	40	40	40
	$T_h (^{\circ}\text{C}/\text{min})$	0.4	0.2	0.1	0.4	0.2	0.1
yield (wt%)		74.6	71	66.2	71.2	65.6	59.1
purity (wt%)		99.9947	99.998	99.9999	99.9992	99.9999	99.9999

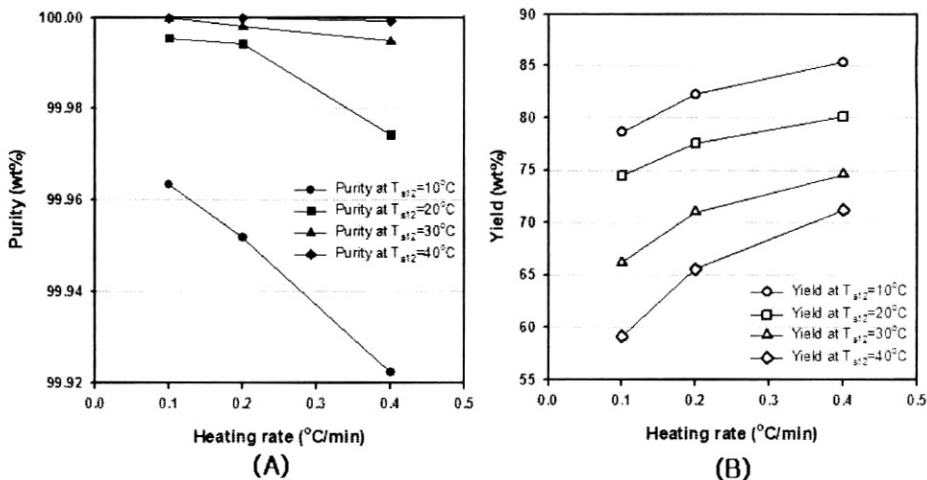


Fig. 9. Purity and yield against heating rate in sweating process.

고정 및 조작 변수를 나타내며, 그 의미는 T_{s11} 은 발한공정 시 승온하기 전의 초기 온도이며, T_{s12} 는 발한공정 시 승온한 후의 최종 온도이며, T_h 는 발한공정 시 초기 온도에서 최종 온도로 승온할 때 승온속도(heating rate)이다.

Figure 9은 승온속도 및 T_{s12} 의 변화로부터 발한공정 후 생성된 DMC결정의 순도 및 수득률 변화를 나타내었다. Figure 9 (A)에서 보는 바와 같이 승온속도는 $0.4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 에서 $0.1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 감소 할수록, T_{s12} 는 10°C 에서 40°C 로 증가 할수록 생성되는 DMC 결정의 순도(purity)는 최소 99.92에서 최대 99.9999까지 증가되었다. 반면, (A)와 같은 변화조건에서 생성되는 DMC 결정의 수득률(Yield)은 최대 85 wt%에서 최소 59 wt%까지 감소되었다.

3.3. 진공 증류 회수 공정 개발

용융경막결정화 공정 후에 잔여액을 재활용하기 위하여, 상기 Figure 3의 단순 진공 증류장치를 이용하였고, 이때의 공정조건은 증류온도 $35\sim 55^{\circ}\text{C}$ 범위와 진공압 약 $10\pm 5\text{torr}$ 의 범위에서 증류량의 변수에 따라서 불순물이 제거되는 정도를 측정하였다.

경막결정화 공정에서 상기의 연구결과로부터 결정화공정과 발한공정의 최적조건을 도출하였고, 그 조건은 사용된 원료 DMC의 농도는 95 wt%, T_{11} 은 0°C , T_{12} 는 -7°C , ΔT_1 은 7°C , T_{1c} 는 $0.03^{\circ}\text{C}/\text{min}$, T_{21} 은 5°C , T_{22} 는 -20°C , ΔT_2 은 25°C , T_{2c} 는 $0.2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 등이다. 또한 발한공정은 T_{s11} 은 -20°C , T_{s12} 는 30°C , T_h 는 $0.1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 이었다. 이 조건으로부터 생성된 잔여액의 양은 사용된 원료 DMC양을 기준으로 26~49 wt% 범위에서 발생하였으며, 이때의 잔여액의 순도는 80~90 wt% 범위에서 형성되었다.

Figure 10은 상기의 경막결정화 공정 조건에서 생성되는 잔여액으로부터 진공증류회수공정을 실행하였을 때 조건변화에 따라 회수되는 DMC-MeOH 용액의 순도 변화를 나타낸 것이다. Figure 10에서 보는 바와 같이 상기의 경막결정화공정에서 발생된 잔여액의 순도가 90 wt% DMC-MeOH 용액을 사용하여 회수증류공정을 실시하였을 경우 초기 사용량을 기준으로 증발된 양이 10 wt%일 때 회수되는 DMC의 순도가 95 wt%정도임을 알 수 있으며, 잔여액의 순도가 85 wt% DMC-MeOH 용액일 경우에는 증발된 양이 17 wt%일 때 회수되는 DMC의 순

도가 95 wt% 정도임을 알 수 있으며, 잔여액의 순도가 80 wt% DMC-MeOH 용액일 경우에는 증발된 양이 30 wt%일 때 회수되는 DMC의 순도가 95 wt% 정도임을 알 수 있다.

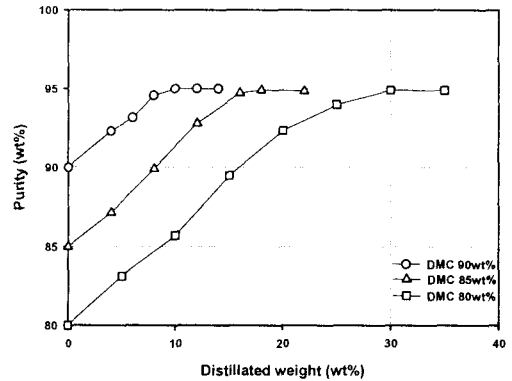


Fig. 10. Purity of DMC against distillation weight in vacuum simple distillation.

3.4. 공정의 최적화

95 wt% DMC-MeOH 원료 용액으로부터 고순도 및 고수율의 DMC를 생산하기 위한 용융경막결정화 전공정의 최적조건을 Table 5에 나타내었으며, Figure 11은 용융경막 결정화 전공정의 최적화공정 흐름에 따른 순도 및 물질수지를 나타내었다. Figure 11에서 물질수지의 계산은 각 공정 내에 in-put과 out-put 물질을 기준으로 계산되었고, 전체공정에서 생산되는 총 수득율은 재활용 공정이 포함되었을 때 투입되

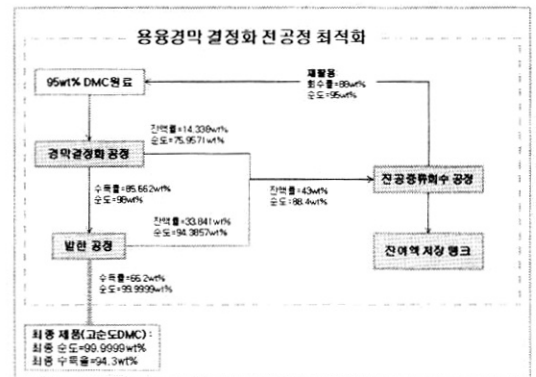


Fig. 11. Material balance of optimal process for DMC purification.

Table 5. Optimal conditions in total process for DMC purification.

melt layer crystallization			sweating process		vacuum simple distillation			
c o n d i t i o n s	원료농도(wt%)	95	c o n d i t i o n s	T _{s11} (°C)	-7	c o n d i t i o n s	residue	88.4
	T ₁₁ (°C)	0					purity(wt%)	
	T ₁₂ (°C)	-7		T _{s12} (°C)	30	c o n d i t i o n s	distillation	45
	ΔT ₁ (°C)	7	temperature (°C)					
	T _{1c} (°C/min)	0.033	vacuum presure					
	T ₂₁ (°C)	5	T _h (°C/min)	0.1	c o n d i t i o n s	(mmHg)	10	
	T ₂₂ (°C)	-20				distillation		
	ΔT ₂ (°C)	25				weight (wt%)		
	T _{2c} (°C/min)	0.2						
yield (wt%)	85.662	yield (wt%)	66.2	yield (wt%)	88			
purity (wt%)	98	purity (wt%)	99.9999	purity (wt%)	94.9			
process time (hr)	5	process time (hr)	2	process time (hr)	1			

는 원료를 기준을 계산되어졌다. Figure 11에서 보는 바와 같이 재활용공정을 포함한 용융경막 결정화 전공정에서 95 wt%의 DMC 원료는 순도 99.9999 wt%, 수득율 94.3 wt%를 가진 고순도 및 고수율의 DMC가 제조되었다. 또한, 최종제품의 APHA는 20 이하이었으며, 수분함량은 17ppm이었다.

4. 결 론

원료 Dimethyl carbonate를 이용하여 고순도 및 고수율을 가진 Dimethyl carbonate를 생산하기 위한 효율적 분리정제 공정연구에 관한 결론은 다음과 같다.

1. 주 불순물인 메탄올을 포함하는 DMC의 순도 95 wt%, 결정화 온도 범위 5~-25°C, 냉각속도 0.5~0.05K/min 등의 결정화 조건에서 결정성장속도가 감소할수록 유효분배계수가 점점 작아져 결정성장속도가 1mm/min일 때에 유효분배계수가 거의 0에 가까웠다.
2. 용융경막결정화 공정의 최적조건은 DMC의 농도는 95 wt%, T₁₁은 0°C, T₁₂는 -7°C, ΔT₁은 7°C, T_{1c}는 0.03°C/min, T₂₁은 5°C, T₂₂는 -20°C, ΔT₂은 25°C, T_{2c}는 0.2°C/min 등이었다. 이 조건으로부터 생성된 DMC결정은 수득률이 86±1 wt%, 순도가 98.1±0.1

wt%이었다. 또한 발한공정의 최적조건은 T_{s11}은 -20°C, T_{s12}는 30°C, T_h는 0.1°C/min 이었다. 이 조건으로부터 생성된 DMC의 순도는 99.9999 wt%, 수득율은 66.2 wt%, 잔여액의 양은 사용된 원료 DMC양을 기준으로 26~49 wt% 범위에서 발생하였으며, 이때의 잔여액의 순도는 80~90 wt% 범위에서 형성되었다.

3. 재활용공정을 포함한 용융경막결정화 전공정에서 95 wt%의 DMC 원료는 순도 99.9999 wt%, 수득율 94.3 wt%를 가진 고순도 및 고수율의 DMC가 제조되었다. 또한, 최종제품의 APHA는 20 이하이었으며, 수분함량은 17ppm이었다.

참고문헌

- [1] M. A. Pacheco, "Review of Dimethyl carbonate(DMC) manufacture and its characteristics as a fuel additive", *Energy & Fuels*, 11, 2(1997).
- [2] W. Himmele, Preparation of pure dimethyl carbonate, U. S. Patent. 4,162,200, (1979).
- [3] A. Nisoli, Method of separating dimethyl carbonate and methanol, U. S. Patent, 6,315,868 B1, (2001).

- [4] J. A. Gilpin, Synthesis of dimethyl carbonate, U. S. Patent, 3,083,201, (1974).
- [5] K. Nishihira, Continuous process for preparing dimethyl carbonate, U. S. Patent, 5,214,185, (1993).
- [6] I. Janisch, Process for separating off methanol from a mixture of dimethyl carbonate and methanol, U. S. Patent, 5,455,368, (1995).
- [7] H. J. Buysch, Process for the preparation of dimethyl carbonate, U. S. patent, 4,335,051, (1982).
- [8] K. Nishihira., Process for continuously producing dimethyl carbonate, U. S. Patent, 5,631,396, (1997).
- [9] H. Landscheidt, Process for the preparation of dimethyl carbonate, U. S. Patent, 5,543,548, (1996).
- [10] Z. Kricsfalussy, Process for preparing dimethyl carbonate, U.S. Patent, 5,523,452, (1996).
- [11] K. Nishihira, Process for continuously producing dimethyl carbonate, U. S. Patent, 5,514,829, (1996).
- [12] F. Rivetti, Method for removing acidic and salt impurities from an aqueous condensed phase containing dimethylcarbonate, U. S. Patent, 5,685,957, (1997).
- [13] Stanley S. T. King, Production of dimethyl carbonate using copper zeolite catalysts, U. S. Patent, 5,391,803, (1995).
- [14] A. K. Bhattacharya, Catalyst for preparation of dimethyl carbonate, U. S. Patent, 4,879,266, (1989).
- [15] A. Mersmann, "Crystallization Technology Handbook", Merceel Dekker, (1994).
- [16] J. W. Mullin, "Crystallization, 3rd ed., Butterworth Heinemann", (1993).
- [17] J. Nyvlt, "The Kinetic of Industrial Crystallization", Elsevier, (1985).
- [18] M. Matuoka, *J. Chem. Eng. of Japan*, 28, (1995).
- [19] J. A. Heist, "Material Recycling and Waste Minimization by Freeze Crystallization", Gov., Rep., Announce, 96(1996).
- [20] S. I. Kim, "A study on the Layer Melt Crystallization for High Purified p-Dioxanone Monomer", Thesis, Chungnam National University, (2006).
- [21] G. J. Sloan, and A. R. McGhie, *Techniques of Melt Crystallization*, New York, John Wiley and Sons (1998).
- [22] P. Ossipov, "Continuous Fractional Crystallization on a Moving Cooled Belt," *Int. J. Heat. Mass Transfer*, 41(4-5), 691 (1998).