

초임계 이산화탄소와 이온성 액체를 이용한 Propylene Carbonate 합성

김병현, 장성현, 민세련, 김화용*

서울대학교 화학생물공학부
151-744 서울특별시 관악구 신림9동 산 56-1번지

(2010년 11월 23일 접수; 2011년 2월 11일 수정본 접수; 2011년 2월 25일 채택)

Propylene Carbonate Synthesis using Supercritical CO₂ and Ionic Liquid

Byeongheon Kim, Sunghyeon Jang, Seryeon Min and Hwayong Kim*

School of Chemical and Biological Engineering, Seoul National University, San 56-1, Shinlim-dong, Kwanak-gu, Seoul 151-744, Korea

(Received for review November 23, 2010; Revision received February 11, 2011; Accepted February 25, 2011)

요 약

몇몇 이온성 액체는 이산화탄소를 고정화하여 카보네이트로 전환해주는 반응의 촉매이자 용매로 적합하다. 이온성 액체를 사용함으로써, 합성 공정은 촉매 재활용이 용이하고 휘발성 물질이나 해로운 유기 용매가 불필요하다는 측면에서 보다 환경적이고 간단해질 수 있다. 본 연구에서는 이산화탄소와 이온성 액체를 이용하여 60~80 °C, 140bar의 온도, 압력 범위에서 프로필렌 옥사이드가 카보네이트로 얼마나 전환되는지 측정하였다. 그 결과, 최적의 조건을 찾았고 그 조건 하에 최대 수율을 얻었다.

주제어 : 이온성 액체, 초임계 이산화탄소, 카보네이트합성, 프로필렌 옥사이드, 1-hexyl-3-methylimidazolium Chloride ([hmim][Cl])

Abstract : Some ionic liquids are suitable for catalysts and solvents which are applicable to CO₂ fixation reaction converting CO₂ to carbonate. Using the ionic liquids, the synthesis process will become greener and simpler because of easy catalyst recycling and unnecessary use of volatile and harmful organic solvents. In this work, the synthesis of propylene carbonate from propylene oxide using carbon dioxide and ionic liquids were measured at high pressures up to ~140 bar and at temperatures between 60 °C and 80 °C. As a results, we found the optimum condition and obtained the maximum yield under that condition.

Keywords : Ionic liquid, Supercritical carbon dioxide, Carbonate synthesis, Propylene Oxide, 1-hexyl-3-methylimidazolium Chloride ([hmim][Cl])

1. 서 론

카보네이트는 강도와 투명성 때문에 엔지니어링 플라스틱으로서 세계 시장의 35% 정도를 점유하고 있다. 특히 Cyclic 카보네이트는 고분자 합성을 위한 모노머(monomer), 작은 분자 합성을 위한 기질(substrate), 첨가제(additives), antifreeze를 위한 antifreeze agent, 가스제(plasticizers), 제약(pharmaceutical) 정제화학제품(fine chemical)의 중간 생성물이기도 하다[1-4].

현재 카보네이트를 생산하는 대표적인 공정은 포스젠 공정으로 세계 제 1차 대전 당시 화학 무기로도 사용되었던 유독한 물질인 포스젠을 이용하여 카보네이트를 생산한다. Figure 1에서 보듯이 이 반응은 부산물로 염산도 생성시킨다. 이 또한 매우 유독한 물질로 알려져 있다. 점차 환경 문제에 대한

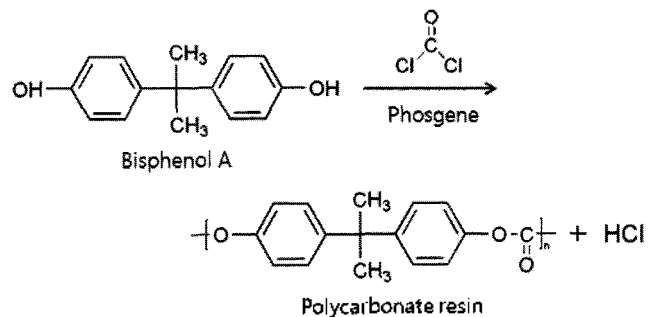


Figure 1. The phosgene process.

관심이 높아지면서 이러한 유독한 공정을 친환경적인 공정으로 대체하기 위한 연구가 진행 되었다. 그 결과 포스젠 공정을 친환경적으로 대체할 수 있으면서 온실가스인 이산화탄소의 화학적 고정을 위한 효율적인 방법인 에폭사이드(epoxide)

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hwayongk@snu.ac.kr

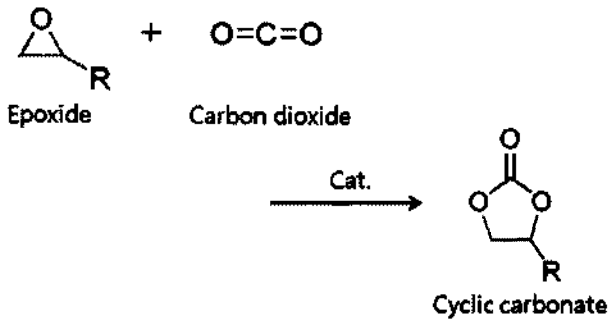


Figure 2. The synthesis process of carbonate using carbon dioxide.

와 이산화탄소의 결합 반응을 이용하여 카보네이트를 생산하는 공정이 광범위하게 연구되었다[5-11]. 이러한 반응 메커니즘은 Figure 2와 같다.

그러나 이런 반응들에서는 고온, 긴 반응시간, 유독한 유기 용매 사용 등의 단점과 특히 반응 후에 촉매를 분리하기가 상당히 어려운 문제를 갖고 있었다. 따라서 이러한 문제도 해결하면서 동시에 선택도(selectivity)와 반응성(activity)을 증가시키기 위해서 이온성 액체를 촉매로 사용하는 연구가 진행 되었다[12-15].

이러한 이산화탄소를 이용한 카보네이트 합성 반응에 대해서는 많은 연구가 진행되었지만 구체적인 반응의 해석에 대한 연구는 진행되지 않았다. 본 연구에서는 카보네이트 합성 뿐만 아니라 그 결과로 최적의 카보네이트 합성 조건을 찾는 연구를 진행하였다.

2. 실험

2.1. 실험 물질

프로필렌 옥사이드(Propylene Oxide, PO)는 99.5% 이상의 순도를 가지는 grade로 Aldrich에서 구입하여 사용하였다. 이온성 액체는 1-butyl-3-methylimidazolium Chloride ([bmim][Cl]), 1-hexyl-3-methylimidazolium Chloride ([hmim][Cl])를 사용하였는데 각각 99.9% 이상의 순도로 C-Tri에서 구매하였다. 이온성 액체의 경우 실험에 사용하기 전에 48시간 동안 80 ℃에서 진공펌프를 이용하여 별도의 정제 과정을 거친 후에 이용하였다. 그리고 이산화탄소는 99.999%의 순도로 대한가스에서 주문하여 사용하였다. 이산화탄소와 프로필렌 옥사이드는 별도의 정제과정을 거치지 않았다.

2.2. 합성 장비

카보네이트를 합성하는 반응기는 30 mL의 stainless steel로 구성되어 있다. 촉매와 반응물이 반응기의 내부에 주입되고 원하는 온도와 압력에 도달하여 교반을 시작할 때부터 반응은 시작된다. 얻어진 반응물은 Gas Chromatography (GC)를 이용하여 분석하였으며 GC는 영린 M600D에 Spel-Q FLOT COLUMN (30 m × 0.53 mm)을 사용하였다. TCD분석 시 GC oven 온도는 150 ℃에서 분석되었고 Propylene Oxide와 Propylene carbonate 이외 다른 물질은 검출되지 않았다.

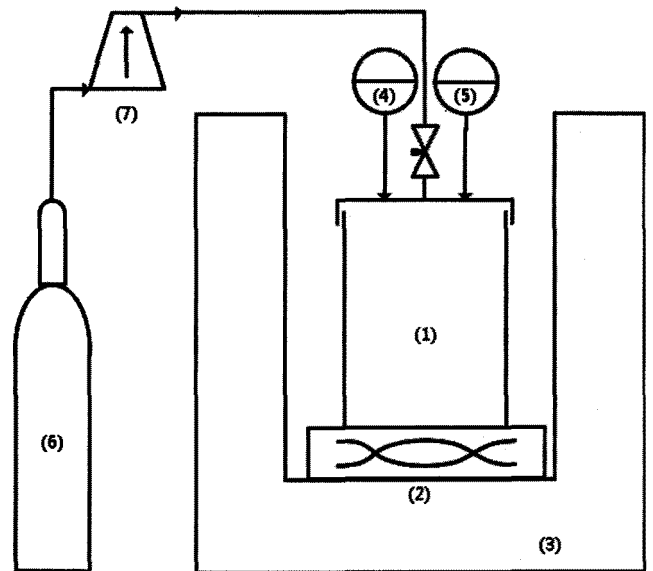


Figure 3. Schematic diagram of ScCO₂ reactor system.

(1) Reactor, (2) Stirrer, (3) Water bath, (4) Pressure gauge, (5) Temperature gauge, (6) CO₂ bombe, (7) Compressor

2.3. 실험 방법

적정량의 촉매인 이온성 액체(0.006 mol)와 프로필렌 옥사이드(0.24 mol)를 반응기 안에 주입하여 조립한 후 항온조에 넣어 이산화탄소 펌프와 연결한다. 반응기가 원하는 온도(60~80 ℃)에 도달하였을 때, 반응 압력(10~140 bar)만큼 이산화탄소를 펌프를 이용하여 주입시킨다. 원하는 온도와 압력에 도달하였을 때 magnetic stirring bar를 이용하여 교반을 시작하여 반응을 시작한다. 이때, 반응 중에는 back pressure regulator를 이용하여 반응 시간(1~12 h) 동안 반응기 내부를 일정한 압력으로 유지하도록 한다. 반응이 끝난 후에는 10 ℃ 이하로 온도를 낮추어 아주 서서히 vent 시킨다. 반응이 다 끝난 후에 얻어지는 액체 상태의 반응물을 충분히 cooling 시킨 후에 GC를 이용하여 결과를 분석한다. 실험 장비 개략도는 Figure 3과 같다.

3. 결과 및 토론

3.1. 이온성 액체 종류에 따른 합성

이온성 액체의 종류에 따라 카보네이트 합성 실험을 수행하였다. [bmim][Cl]을 촉매로 하여 카보네이트 합성실험을 한 것 과 양이온에 치환된 알킬기가 다른 [hmim][Cl]을 이용하여 다른 변수들은 고정시키고 비교 실험을 진행하였다. 그 결과는 Figure 4에 나타내었다.

그 결과 실험 압력 범위에서 [bmim][Cl]보다 [hmim][Cl]을 촉매로 이용하였을 때 얻어지는 카보네이트 합성 수율이 훨씬 높은 사실을 알 수 있다. 이는 이온성 액체의 양이온에 치환된 alkyl chain이 길어질수록 이온성 액체에 이산화탄소와 프로필렌 옥사이드가 잘 녹기 때문이다.

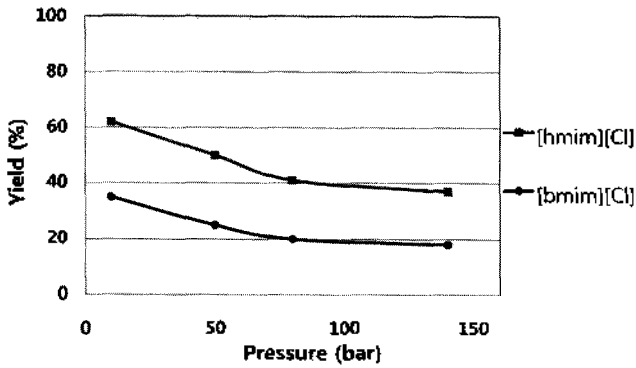


Figure 4. Comparison of the yield of carbonate using different catalyst, [bmim][Cl] and [hmim][Cl]. (PO = 0.24 mol, IL = 0.006 mol, T = 80 °C, t = 6 h)

3.2. 반응 압력에 따른 합성

반응 압력에 따른 합성 실험을 진행하였다. 10 bar, 30 bar, 50 bar, 80 bar, 110 bar, 140 bar로 총 6개의 압력에서 실험하였고, 그 결과는 Figure 5에서 볼 수 있다.

이온성 액체는 [hmim][Cl]을 0.006 mol 이용하였고 PO 0.24 mol, 80 °C에서 실험을 진행하였다.

Figure 5를 보면, 반응 압력이 낮을수록 수율이 높은 것을 알 수 있었다. 이것은 반응물인 이산화탄소와 프로필렌 옥사이드, 촉매인 이온성 액체 [hmim][Cl]의 상거동으로 그 이유가 설명 될 수 있다. Figure 6을 보면 보통 반응이 진행될 때 오른쪽 그림과 같이 L-L 혹은 L-V를 형성하여 이온성 액체를 촉매로 계면 반응이 일어나 카보네이트 합성이 이뤄질 것으로 예상할 수 있다. 이러한 상변화는 압력에 따라 세분화하여 관찰할 수 있는데 [16] Figure 6에서 왼쪽 그림과 같이 이온성 액체는 고정된 상태에서 30 bar 근처의 낮은 압력에서는 초기에는 L-L-V를 형성하지만 반응 시간이 지나면서 아래 분리되어 있던 액상 계면에서 반응이 일어나면서 L-V를 형성하게 된다. 이는 프로필렌 카보네이트가 생성되면서 co-solvent의 역할을 하게 되어 섞이지 않던 이온성 액체와 프로필렌 옥사이드를 잘 섞일 수 있게 해주기 때문이다. 따라서 아래의 액상에 이온성 액체, 프로필렌 옥사이드 그리고 프로필렌 카보네이트가 완전히 혼합되어 존재하고 위쪽의 기상에는 이산화탄소가 존재하여 이산화탄소와 이온성 액체가 L-L-V의 상태였을 때 보다 잘 만날 수 있게 된 결과로 생각된다. 반면에, 반응 압력이 높은 경우에는 카보네이트가 생산이 되더라도 L-L-V의 상태로 유지되는 경향을 볼 수 있었다. 따라서 맨 아래의 액상에 존재하는 이온성 액체가 이산화탄소와 만나서 반응이 일어날 확률은 낮은 압력에서 나타나는 L-V의 상을 형성할 때 보다 낮아지게 된다. 따라서 반응 압력이 낮은 경우에 카보네이트 합성이 잘 이루어진다고 생각된다. 수율(Yield)은 프로필렌 옥사이드가 전환되는 mol%를 기준으로 하였다.

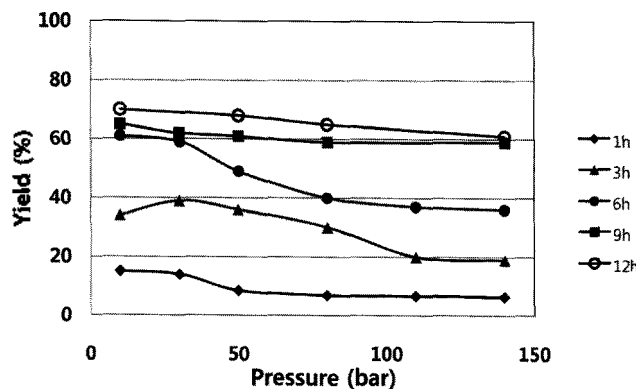


Figure 5. The carbonate synthesis at different reaction pressures. (PO = 0.24 mol, IL = [hmim][Cl] 0.006 mol, T = 80 °C)

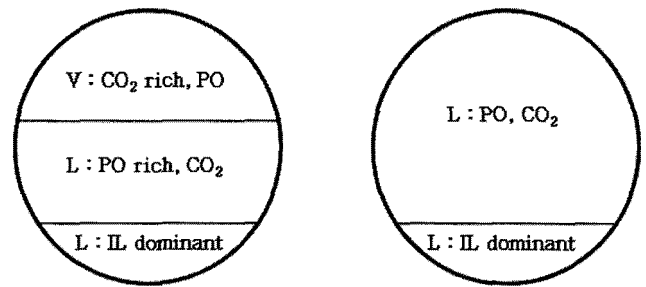


Figure 6. The phase of CO₂ + PO (Propylene Oxide) + IL (1-hexyl-3-methylimidazolium Chloride) system by the mole ratio between CO₂ and PO.

이트가 완전히 혼합되어 존재하고 위쪽의 기상에는 이산화탄소가 존재하여 이산화탄소와 이온성 액체가 L-L-V의 상태였을 때 보다 잘 만날 수 있게 된 결과로 생각된다. 반면에, 반응 압력이 높은 경우에는 카보네이트가 생산이 되더라도 L-L-V의 상태로 유지되는 경향을 볼 수 있었다. 따라서 맨 아래의 액상에 존재하는 이온성 액체가 이산화탄소와 만나서 반응이 일어날 확률은 낮은 압력에서 나타나는 L-V의 상을 형성할 때 보다 낮아지게 된다. 따라서 반응 압력이 낮은 경우에 카보네이트 합성이 잘 이루어진다고 생각된다. 수율(Yield)은 프로필렌 옥사이드가 전환되는 mol%를 기준으로 하였다.

3.3. 반응 시간에 따른 합성

촉매로 [hmim][Cl] 0.006 mol, PO 0.24 mol, 80 °C에서 반응 시간의 영향을 보기 위하여 1시간부터 12시간까지 변화시키면서 합성 실험을 진행하였다. 그 결과는 Figure 7에 나타나 있다.

낮은 압력의 경우(P = 10 bar)에는 6시간 정도에 어느 정도 반응이 진행되고 그 이후에는 거의 변화가 없는 것을 알 수 있다. 반면에 높은 압력의 경우(P > 50 bar)에는 9시간 정도 실험을 진행했을 때 최고 수율을 얻을 수 있고 그 후로는 큰 변화가 관찰 되지 않는다. 따라서 압력이 낮은 경우에는 6시간이 적당한 반응 시간이라고 할 수 있고 압력이 높을 경우에는 적어도 9시간 이상을 반응 시켜야 한다는 것을 알 수 있다.

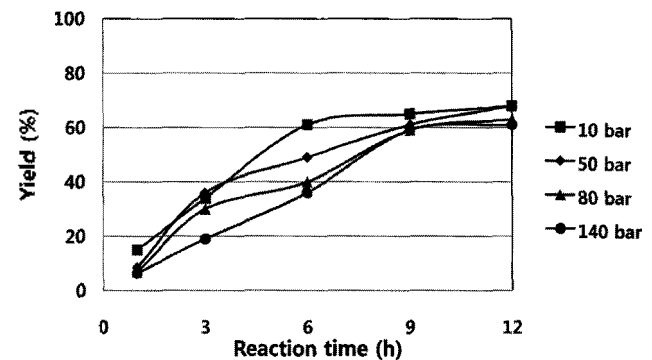


Figure 7. The carbonate synthesis at different reaction times. (PO = 0.24 mol, IL = [hmim][Cl] 0.006 mol, T = 80 °C)

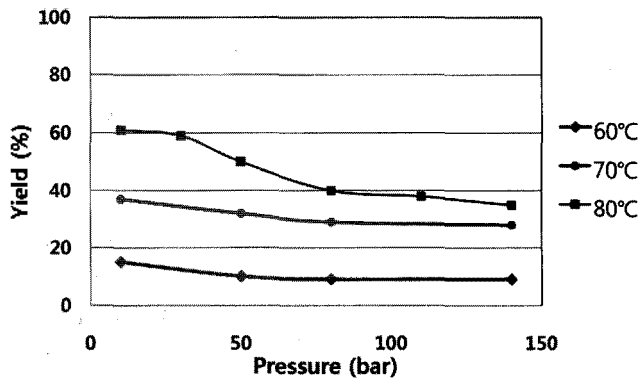


Figure 8. The carbonate synthesis at different reaction temperatures. (PO = 0.24 mol, IL = [hmim][Cl] 0.006 mol, t = 6 h).

3.4. 반응 온도에 따른 합성

반응 온도에 따른 합성 실험 결과는 Figure 8에 나타나 있다. 반응 조건은 [hmim][Cl]을 촉매로 이용하였고 PO는 0.24 mol, 이온성 액체는 0.006 mol, 반응 시간은 6시간이다. 각 압력 조건에서 60 °C부터 80 °C까지 10 °C의 간격으로 실험을 진행하였다. 그 결과 60 °C일 때 수율이 가장 낮았고 80 °C일 때 수율이 가장 높은 것을 알 수 있다.

4. 결론

카보네이트 합성 실험에 있어서 낮은 압력 영역에서는 이온성 액체와 이산화탄소의 충돌 확률이 높아져 반응이 잘 일어나기 때문에 높은 반응 압력에서보다 합성 수율이 높다고 생각된다. 또한, 반응 시간이 길어질수록 온도가 높을수록 카보네이트 생성이 잘 이루어지며 최적의 카보네이트 생성 조건은 이온성 액체 [hmim][Cl] 0.03 mol, 프로필렌 옥사이드 0.24 mol, 반응시간 6시간, 압력 30 bar, 반응 온도 80 °C라는 결론을 내릴 수 있었다. 이때, 최적 조건에서 얻은 수율은 80%이다.

감사

본 연구는 에너지 기술 평가원의 에너지자원 인력 양성사업과 교육인적자원부의 BK21 프로그램의 일환으로 수행되었습니다. 연구비 지원에 감사드립니다 [과제 번호 : 2007-EAPHMP0800002009].

참고문헌

1. Choi, D., "Technology Trends of Engineering Plastics," *Polymer Science and Technology*, **20**(1), 3-7 (2009).

2. Shaikh, A. G., and Swaminathan, S., "Organic Carbonates," *Chem. Rev.*, **96**(3), 951-976 (1996).

3. Weissermel, K., and Arpe, H., (Eds.), "Industrial Organic Chemistry," Third ed., Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1997.

4. Clements, J. H., "Reactive Applications of Cyclic Alkylene Carbonates," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 663-674 (2003).

5. Vierling, K., (I. G. Farbenindustrie), "Verfahren zur Herstellung von Glykolcarbonat," *Ger. Patent*, **740**, 366-372 (1943).

6. Pepple, W. J., "Preparation and Properties of the Alkylene Carbonates," *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 767-770 (1958).

7. Darensbourg, D. J., "Making Plastics from Carbon Dioxide: Salen metal Complexes as Catalysts for the Production of Polycarbonates from Epoxides and carbon dioxide," *Chem. Rev.*, **107**(6), 2388-2410 (2007).

8. Biggadike, K., Angell, R. M., Burgess, C. M., Farrell, R. M., and Weston, H. E., "Selective Plasma Hydrolysis of Glucocorticoid γ -Lactones and Cyclic Carbonates by the Enzyme Paraoxonase: An Ideal Plasma Inactivation Mechanism," *J. Med. Chem.*, **43**, 19-21 (2000).

9. Yin, X., and Moss, J. R., "Recent Developments in the Activation of Carbon Dioxide by Metal Complexes," *Coord. Chem. Rev.*, **181**, 27-59 (1999).

10. Brauden, C. I., and Schneider G. (Eds.), "Carbon Dioxide Fixation and Resuction in Biological and Model System," Oxford Univ. Press, Oxford, UK (1994).

11. Leitner, W., "The Coordination Chemistry of Carbon Dioxide and Its Relevance for Catalysis: a Critical Survey," *Chem. Rev.*, **155**, 247 (1996).

12. Kawanami, H., Sasaki, A., Matsui, K., and Ikushima, Y., "A Rapid and Effective Synthesis of Propylene Carbonate using a Supercritical CO₂-ionic Liquid System," *Chem. Commun.*, **39**(7), 896-897 (2003).

13. Sun, J., Fujita, S.-I., and Arai, M., "Development in the Green Synthesis of Cyclic Carbonate from Carbon Dioxide using Ionic Liquids," *J. Organometallic Chem.*, **690**, 3490-3498 (2005).

14. Park, D. W., Hur, J. H., Jeong, E. S., Park, S. W., and Kim, I., "Synthesis of Propylene Carbonate from Carbon Dioxide and Propylene Oxide using Ionic Liquids," *Studies in Surface Science and Catal.*, **153**, 267-277 (2004).

15. Pouling, B. E., Prausnitz, J. M., and O'Connell, J. P., "The Properties of Gases and Liquids," 5th ed., McGraw-Hill, NY, 2001.

16. Jang, S., Cho, D. W., Im, T., and Kim, H., "High-pressure Phase Behavior of CO₂ + 1-Butyl-3-Methylimidazolium Chloride System," *Fluid Phase Equilibria.*, **299**, 216-221 (2010).