

Ceria 촉매상에서 탈수가 DMC 합성에 미치는 영향

유지인¹, 우제민^{1,2}, 김현욱¹, 박영철¹, 박종호¹, 문종호^{1,*}

¹한국에너지기술연구원
34129 대전광역시 유성구 가정로 152
²대전대학교 환경공학과
34520대전광역시 동구 대학로 62

(2016년 3월 10일 접수; 2016년 5월 3일 수정본 접수; 2016년 5월 10일 채택)

Effect of Dehydration on DMC Synthesis over Ceria Catalysts

Jiin You¹, Je-Min Woo^{1,2}, Hyunuk Kim¹, Young Cheol Park¹, Jong-Ho Park¹, and Jong-Ho Moon^{1,*}

¹Korea Institute of Energy Research
152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34129, Korea
²Department of Environmental Engineering, Daejeon University
62 Daehak-ro, Dong-gu, Daejeon 34520, Korea

(Received for review March 10, 2016; Revision received May 3, 2016; Accepted May 10, 2016)

요약

DMC (dimethyl carbonate)를 합성하기 위하여 ceria 계열의 촉매를 이용하여 반응 조건을 확인하는 연구를 수행하였다. 촉매의 합성 조건을 찾기 위하여 소성 온도와 Cu(II)의 함량을 조절하였고, 완성된 촉매는 NH₃-TPD를 이용하여 반응성(산점)을 확인하였다. DMC를 합성하기 위하여, 산화카르보닐화법(oxidative carbonylation, 일산화탄소와 산소를 메탄올과 반응)과 직접합성법(direct synthesis, 이산화탄소를 메탄올과 반응)을 적용하였다. 르샤틀리에의 원리에 따라, 반응 중 생성되는 물을 제거하여 반응성(메탄올 전환율)을 향상시키고자 하였으며, 이를 위해 화학적 탈수제(chemical dehydration agent)인 2-cyanopyridine를 사용하였다. 화학적 탈수 반응을 산화카르보닐화법에 적용하였을 경우, 메탄올 전환율은 15.1%에서 38.7%, DMC 선택도는 0%에서 98.8%까지 향상되었다. 이를 직접합성법에 적용하였을 경우, 메탄올 전환율은 1.0%에서 77.8%, DMC 선택도는 41.2%에서 100.0%까지 향상되었다.

주제어 : Dimethyl carbonate (DMC), Ceria, 탈수, 2-cyanopyridine

Abstract : In this study, ceria-based catalysts were prepared for dimethyl carbonate (DMC) synthesis and reaction conditions were evaluated for finding the optimal reaction route. In order to find optimal catalysts for DMC synthesis, calcination temperature and Cu(II) impregnation amount were evaluated. The oxidative carbonylation using methanol, carbon monoxide and oxygen and the direct synthesis using methanol and carbon dioxide were introduced for producing DMC. Following the law of Le Chatelier, the dehydration reaction was applied for enhancing the reactivity (methanol conversion) as removing water during the reaction. 2-cyanopyridine, as a chemical dehydration agent, was used. In the case of the oxidative carbonylation, methanol conversion rate increased from 15.1% to 38.7% and the DMC selectivity increased from 0% to 98.8%. In the case of the direct synthesis, methanol conversion rate increased from 1.0% to 77.8% and the DMC selectivity increased from 41.2% to 100.0%.

Keywords : Dimethyl carbonate (DMC), Ceria, Dehydration, 2-cyanopyridine

1. 서론

최근 dimethyl carbonate (DMC)는 고부가가치의 무독성의

환경친화적 물질로 그 수요량이 급격히 증가하고 있다. 현재 DMC는 차세대 무독성 유기용매, 가솔린 첨가제, 위약 및 농약의 중간체, 정밀 화학 연료 등 다양한 용도로 사용되고 있

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: moon_jongho@kier.re.kr; Tel: +42-860-3696; Fax: +42-860-3134

doi: 10.7464/ksct.2016.22.3.196 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

다. DMC는 메탄올과 일산화탄소, 산소 또는 메탄올과 이산화탄소로부터 촉매 반응에 의하여 합성된다. 이에 적절한 촉매의 선정과 반응 조건 설계가 중요하다.

DMC의 분자식은 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO}$ 이고, 밀도는 1.07 g mL^{-1} (20°C), 녹는점 3°C , 끓는점 90°C 로서 상온에서 액상으로 존재한다. 무색, 무취이며 인체에 독성이 없는 환경친화적인 물질이다. DMC의 제조방법으로는 ① 액상 메탄올 산화법(liquid phase oxidative carbonylation, Enichem, Italy), ② 메틸나이트라이트(Methyl nitrite, Ube, Japan), ③ 에스테르교환법(Bayer, Germany), ④ 기상메탄올 산화법(vapor phase oxidative carbonylation, Dow, USA), ⑤ 메탄올 카르복실레이션(Carboxylation) 방법, ⑥ 전기화학적 방법(Electrochemical Process), ⑦ 유레아법(Urea) ⑧ 이산화탄소를 이용한 직접합성법(direct synthesis) 등이 있다[1-4].

DMC 합성의 반응 및 부반응 반응식은 다음과 같다.

- (1) 산화카르보닐화법: $2\text{CH}_3\text{OH} + 1/2\text{O}_2 + \text{CO} \rightarrow (\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO} (\text{DMC}) + \text{H}_2\text{O}$
- (2) DMC 직접합성법: $2\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}_2 \rightarrow (\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO} (\text{DMC}) + \text{H}_2\text{O}$
- (3) 부반응: $3\text{CH}_3\text{OH} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow (\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}_2 (\text{DMM, dimethoxymethane}) + \text{H}_2\text{O}$
 $2\text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCOOCH}_3 (\text{MF, methylformate}) + \text{H}_2\text{O}$
 $\text{CH}_3\text{OH} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$

본 연구에서는 DMC를 합성하는 여러 방법 중 산화카르보닐화법과 직접합성법을 적용하였다. 산화카르보닐화법은 위의 반응식에 나타난 바와 같이 메탄올과 일산화탄소, 산소를 반응물로 하여 DMC를 제조하는 가장 환경친화적인 방법으로서 큰 관심을 받고 있다. 이 반응은 구리 할로겐화물과 같은 촉매의 존재하에서 메탄올의 카르보닐화(carbonylation) 및 산화반응(oxidation)이 수반되기 때문에 산화카르보닐화(oxidative carbonylation)반응이라고 명명되었으며, $71.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ 의 비교적 큰 발열량을 지니는 발열반응이다[3]. 한편 직접합성법은, 환원제인 일산화탄소와 산화제인 산소를 사용하지 않고, 메탄올과 이산화탄소를 이용하여 DMC를 직접 생산하는 방법이다. 이 방법은 대표적인 온실가스인 이산화탄소를 활용하여 유용한 연료 및 에너지원으로 전환을 하는 것이기에 환경친화적일 뿐만 아니라 지구 온난화의 대응방법으로 관심을 끌기에 충분하다고 할 수 있다[5].

DMC를 합성하기 위하여 산화카르보닐화법과 DMC 직접합성법에 적합한 촉매를 선정, 제조하여 반응실험을 하였다. 또한 촉매 제조 시 금속(Cu(II))의 함량과 소성 온도에 따른 활성(산점)에 대하여 살펴보았다. 또한 부반응으로 생성되는 물을 반응 중에 제거하여 DMC 합성효율이 어느 정도 향상되는지를 살펴보았다.

2. 실험 방법

2.1. 촉매의 제조

DMC 합성을 위하여 ceria 계열의 촉매를 제조하였다. 0.2 M의 cerium nitrate hexahydrate (Sigma-Aldrich, 99~104%) 수용액을 제조한 후, 25%의 암모니아 수용액을 이용하여 pH를 10으로 조절하였다. pH 노란색 침전물이 생성되는데, 생성된 노란색 침전물은 여과 후, 증류수로 세척하여 24시간 동안 80°C 건조하였다. 이후, $400\text{--}700^\circ\text{C}$ 온도 조건, 공기 분위기에서 4시간 소성하여 ceria 촉매(ceria 400, 500, 600, 700)를 준비하였다[6].

Copper(II)nitrate trihydrate (Sigma-Aldrich, 99%)를 함량(0~30 wt% Cu(II))별로 증류수(10 mL)에 용해시킨 수용액을 투입한 후, 25% 암모니아 수용액을 이용하여 pH를 9.5로 유지하며, 상온에서 1시간 동안 교반하였다. 이후 여과 과정을 거쳐 증류수로 세척하였다. 세척된 촉매는 80°C 의 온도 조건에서 24시간 동안 건조하여 Cu(II)/ceria 촉매(Cu(II)/ceria 400, 500, 600, 700)를 완성하였다.

제조된 촉매는 반응성(산특성)을 파악하기 위하여 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ (BEL-CAT, BEL, Japan) 분석을 수행 하였으며, BET흡착 장비(Autosorb-1, Quantachrome, USA)를 이용하여 촉매의 비표면적을 측정하였다. 촉매의 결정성을 확인하기 위하여 XRD 패턴을 분석하였으며, SEM을 통하여 촉매 표면의 결정 모양을 확인하였다.

2.2. DMC 합성 반응

산화카르보닐화법에 의한 DMC의 합성 반응은 회분식(batch reactor, autoclave) 고압/고온 반응기를 사용하였다. Figure 1과 같이 40 mL의 부피를 가지는 반응기 안에 제조된 촉매를 0.1 g 넣고 메탄올(ACROS, 99.8%) 5 mL를 주입하였다. 압력 조건 30 bar까지 MFC (mass flow controller, E5850, Brooks instruments, USA)를 이용하여 일산화탄소(99.99%)와 산소(99.999%)를 2:1 비율로 주입하였다. 이때, 30 bar 조건에서 메탄올과 일산화탄소, 산소의 당량비(2:3:1.5)를 맞추기 위해 보조 반응기를 설치하여 반응에 필요한 부피(volume)를 확보하였으며, 비활성기체인 아르곤(Ar)을 주입하였다. 히팅자켓(heating jacket)을 이용하여 130°C 까지 승온한 후, 18시간 동안 반응을 지속하였다. DMC 직접합성법 역시 회분식 고온/고압 반응기를 사용하였다. 반응기안에 촉매 0.1 g, 메탄올 5 mL를 주입하였다. 이산화탄소 및 아르곤을 50 bar까지 채운 후 130°C 에서 18시간 반응시켰다. 여기서 아르곤은 메탄올과 이산화탄소의 당량비(2:3)를 맞추기 위해 주입하였다. 또한 반응성 향상을 위해 일산화탄소, 산소, 이산화탄소 등은 본래 당량비의 3배(메탄올 기준)를 주입하였다.

반응(산화카르보닐법 및 DMC 직접합성법) 중 생성된 물을 제거하여 반응성을 향상시키기 위해서 화학적 탈수법을 적용하였다. 본 연구에서는 대표적인 화학탈수제(chemical dehydration agent)인 2-cyanopyridine (Alfa Aesar, 99%, 이하 2-CP)를 사용하였다. 메탄올과 2-CP를 1:2 (molar ratio)의 비율로 회분식 반응기에 주입한 후, 위와 동일한 방법으로 반응실험을 수행

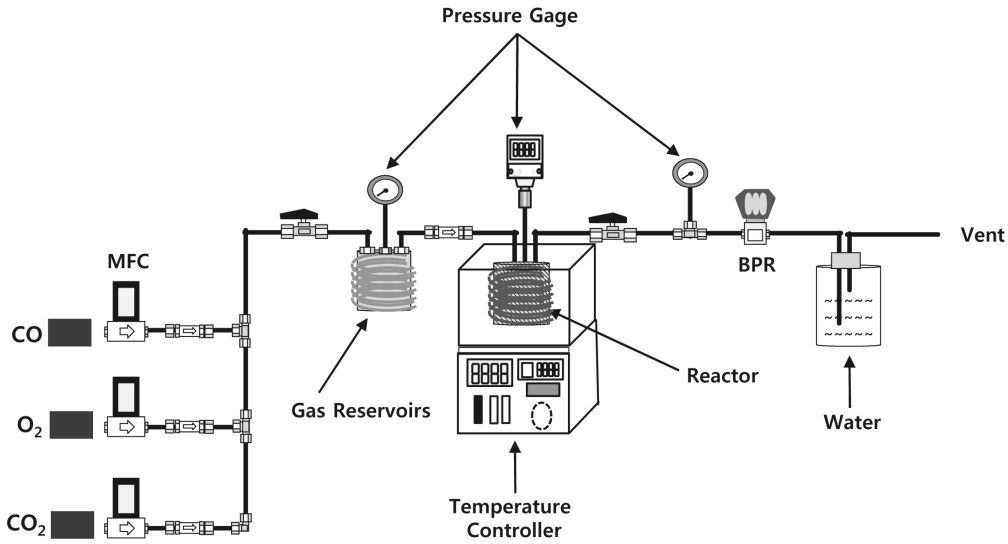


Figure 1. Schematic diagram of a batch reactor system for DMC synthesis.

하였다. 이때 사용한 촉매는 구리를 담지하지 않은 채 400 °C에서 소성한 순수한 ceria (ceria 400)이며, 0.1 g을 사용하였다.

반응이 종료된 후, 온도를 상온까지 내리고, 압력을 상압까지 서서히 낮추어 생성물을 채집(sampling)하였다. 실린지 필터(syringe filter)를 이용하여 생성물로부터 촉매를 걸러낸 후, flame ionization detector (FID)가 장착된 기체크로마토그래피(GC, 7890A, Agilent Co., USA)를 이용하여 DMC, DMM, MF, 메탄올 등의 농도를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매의 특성 분석

Figure 2(a)는 구리를 담지하지 않은 ceria (ceria 400, 500,

600, 700)를 소성 온도별로 NH₃-TPD를 분석한 결과이다. 구리를 담지하지 않은 ceria 400의 경우 낮은 온도에서부터 높은 온도까지 산점이 형성되어 있었고, 피크의 면적으로 보아 많은 양의 산점을 가지고 있는 것으로 확인되었다. 하지만 소성온도가 400 °C 보다 높아질수록 산의 양과 세기가 급격히 감소함을 확인할 수 있다. 이는, 소성온도가 높아지면 ceria의 구조도 함께 무너지며 활성점이 급격히 사라지기 때문이다[7]. Figure 2(b)는 400 °C로 소성한 ceria(ceria)에 Cu(II) 10~30 wt% 담지한 후 건조하여 준비한 Cu(II)/ceria 400의 NH₃-TPD를 분석한 결과이다. 구리의 함량이 높아질수록 본연의 ceria 보다 낮은 높이의 피크와 작은 면적을 보였다. 이는 copper(II) nitrate trihydrate가 ceria에 담지되면서, 질산염이 촉매의 활성(산점)을 저하시키기 때문이라 판단된다. 세척으로는 질산염을 완전히

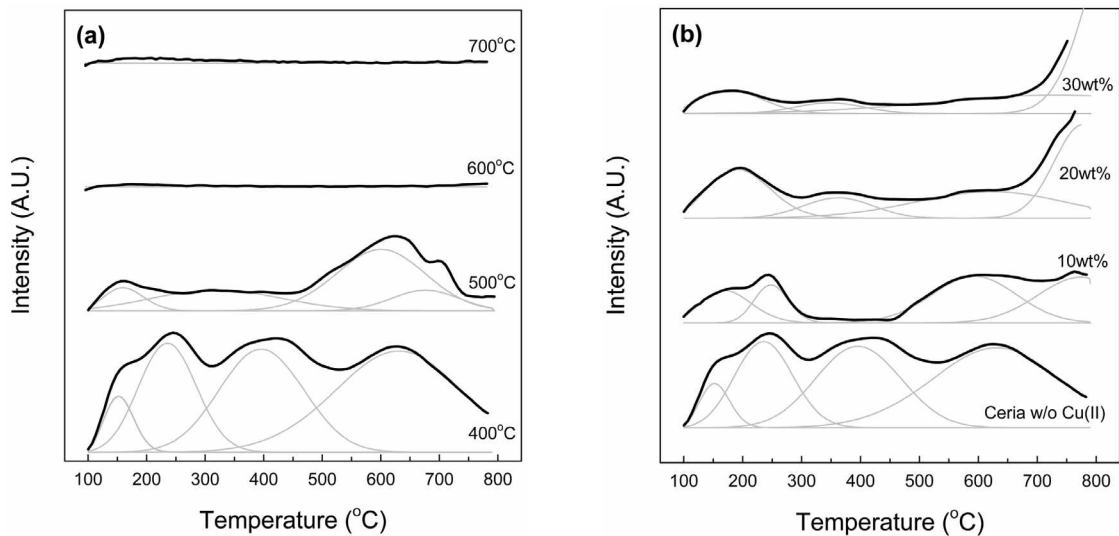


Figure 2. NH₃-TPD patterns of ceria catalyst: (a) effect of calcination temperature (ceria without Cu(II) impregnation), and (b) effect of Cu(II) impregnation amount (0~30 wt% Cu(II) impregnation on ceria 400).

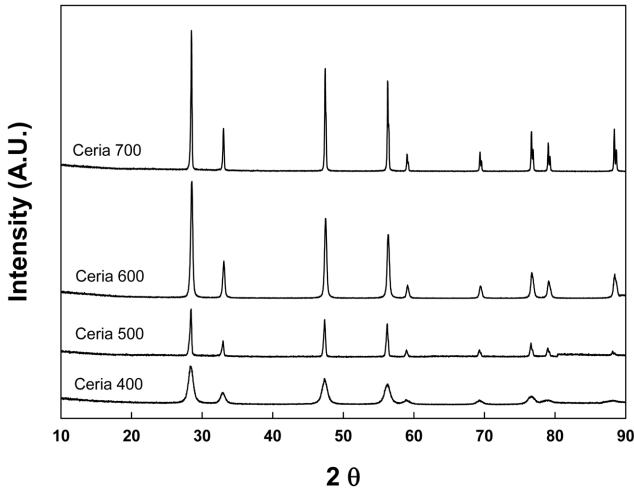


Figure 3. XRD patterns of ceria 400, 500, 600 and 700.

Table 1. Specific surface areas of catalysts

Catalyst	BET Surface area (m ² g ⁻¹)
ceria 400 (400 °C calcination without Cu(II))	69
ceria 500 (500 °C calcination without Cu(II))	10
ceria 600 (600 °C calcination without Cu(II))	1.5
ceria 700 (700 °C calcination without Cu(II))	0.6
10 wt% Cu(II)/ceria 400 (400 °C calcination)	52
20 wt% Cu(II)/ceria 400 (400 °C calcination)	36
30 wt% Cu(II)/ceria 400 (400 °C calcination)	24

제거할 수 없으므로, copper(II) nitrate trihydrate의 담지량이 많을수록 ceria 촉매의 활성이 감소되는 것으로 보인다.

Figure 3은 ceria의 소성 온도에 따른 분말 XRD 결과이다. 소성 온도가 400 °C에서 700 °C로 상승할수록 특징적인 피크의 강도가 증가하고 모양이 뚜렷해지는 결과를 얻었다. 소성 온도가 올라가면 ceria의 결정성이 증가하여 피크의 모양이 뚜렷해지는 것으로 알려져 있다[8].

결정의 입자크기가 증가하면서 비표면적이 감소하게 되는 현상은 Table 1의 BET 분석 결과에서도 확인할 수 있었다. 구리를 담지하지 않은 ceria를 400 °C에서 소성한 촉매(ceria 400)의 비표면적은 69 m² g⁻¹이었다. 소성 온도가 높아질수록 비표면적은 점차 낮아져 700 °C에서 소성한 촉매(ceria 700)는 0.6 m² g⁻¹의 매우 낮은 비표면적을 보였다. 소성 온도가 올라갈수록 급격한 열적 변이 현상이 수반되어, 입자가 응집되어 결정이 성장하면서 비표면적이 급격하게 줄어들기 때문에 사료된다[7]. Cu(II)/ceria 400은 구리의 함량이 높아질수록 비표면적이 점차 감소하였다. 구리의 함량이 높아질수록 구리가 ceria의 기공을 막아 전체적인 비표면적이 작아지는 경향을 나타내었다.

Figure 4는 ceria의 소성 온도에 따른 scanning electron microscope (SEM) 분석 결과이다. 같은 배율(5,000배)에서 분석한 결과를 비교하여 보면, 소성온도가 400 °C에서 700 °C로 상승할

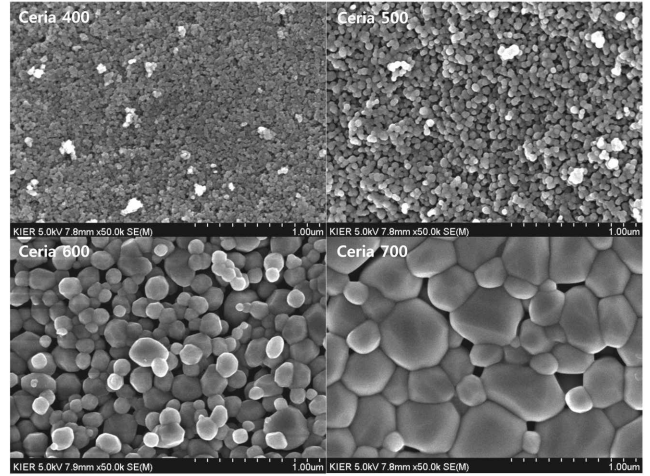


Figure 4. SEM images of ceria 400, 500, 600 and 700.

수록 입자의 크기가 커지는 것을 확인할 수 있다. Bourja et al. [8]은 기공을 형성하는 구조가 무너지면서 기공이 사라지고, 이에 따라 응집현상이 생겨 결정의 크기가 증가하였다고 보고한 바 있다. Ceria 결정의 직경 길이는 ceria 400인 경우 14.1 nm, ceria 500은 57.2 nm, ceria 600은 189 nm, ceria 700은 598 nm로 소성온도가 상승할수록 결정의 크기가 점차 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 XRD 분석 결과 소성온도가 상승할수록 피크의 크기(crystallinity)가 뚜렷해지는 경향과 같은 결과임을 확인할 수 있었다.

3.2. DMC 합성 반응 실험 결과

제조된 ceria 촉매를 이용하여 반응 실험을 수행 한 결과를 Figure 5 및 6에 나타내었다. 130 °C, 30 bar의 조건에서 Cu(II)

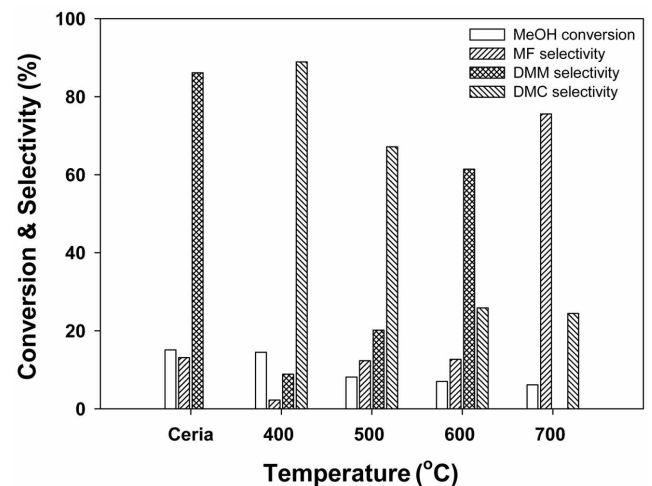


Figure 5. Effect of calcination temperature on methanol conversion and DMC, DMM, MF selectivities over ceria 400 (400 °C calcination without Cu(II) impregnation) and 10 wt% Cu(II)/ceria (10 wt% Cu(II) impregnation on ceria 400, 500, 600, 700) catalysts (reaction condition: 0.1 g-catalyst, 130 °C, 30 bar).

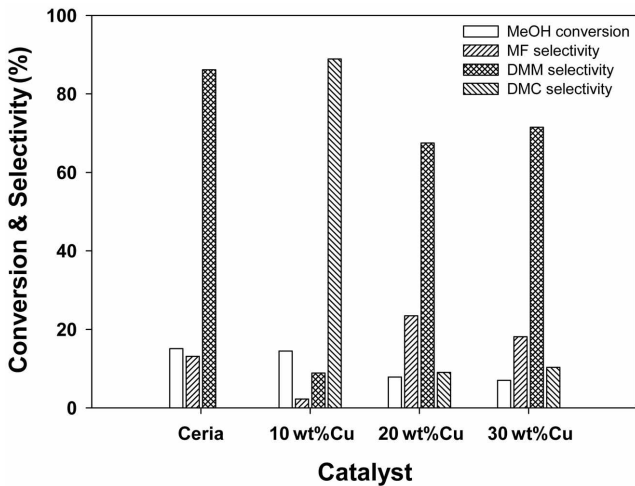


Figure 6. Effect of Cu(II) impregnation amount on methanol conversion and DMC, DMM, MF selectivities over ceria 400 (400 °C calcination without Cu(II) impregnation) and 10~30 wt% Cu(II)/ceria 400 (10~30 wt% Cu(II) impregnation on ceria 400) catalysts (reaction condition: 0.1 g-catalyst, 130 °C, 30 bar).

를 담지하지 않은 순수한 ceria (ceria 400)의 경우, 15.1%의 높은 메탄올 전환율을 나타내었으나, DMC 선택도는 0%를 나타내었다. 순수한 ceria의 경우, 선택도 측면에서는 DMC 합성용 촉매로서 적합하지 않으나, 전환율의 관점에서는 메탄올을 효과적으로 분해하여 전환율을 향상시킬 수 있는 촉매라고 볼 수 있다. 또한 메탄올에서 메틸기를 분해하여 일산화탄소 혹은 이산화탄소에 공급하기 위해서는 촉매의 산점을 필요로 하는데[9,10], ceria의 상기 특성은 메탄올을 분해(cracking)하는데 도움을 주어 전환율을 향상시킬 수 있다는 것을 확인하였다.

Figure 5에는 400 °C에서 소성한 후 Cu(II)를 담지하지 않은 ceria (ceria 400)와 400~700 °C에서 소성한 ceria에 10 wt% Cu(II)를 담지시킨 Cu(II)/ceria 촉매(10 wt% Cu(II)/ceria 400~700)의 DMC합성 반응 결과를 비교하여 나타내었다. 400 °C (10 wt% Cu(II)/ceria 400)에서 소성하였을 때는 14.5%의 메탄올 전환율을 보인 반면 500 °C (10 wt% Cu(II)/ceria 500)에서는 8.1%, 600 °C (10 wt% Cu(II)/ceria 600)에서는 7.0%, 700 °C (10 wt% Cu(II)/ceria 700)에서는 2.1%로 점차 낮아짐을 확인하였다. 또한 DMC 선택도 역시 400 °C에서 88.9%였으나 700 °C에서

는 24.4%까지 감소하였다. 소성 온도를 높이면 ceria의 기공 구조가 무너지며 급격한 열적 변이 현상이 수반되어 비표면적이 작아지고(Table 1) 촉매의 활성이 감소하게 된다[7]. 이는 Figure 2(a)의 NH₃-TPD 결과와도 부합되는 것으로 소성 온도가 올라가면서 ceria의 산량도 감소하게 되어 촉매의 반응성이 떨어지게 된다.

Figure 6은 ceria 400 (400 °C에서 소성한 ceria)에 담지된 Cu(II)양(10~30 wt%)이 DMC합성에 미치는 영향을 나타내었다. 10 wt%의 Cu(II)를 담지한 촉매는 ceria의 기본 활성이 크게 저하되지 않아 14.5%의 메탄올 전환율을 얻었다. 또한 DMC 합성시, 메톡시그룹(-OCH₃)을 carbonyl기(-CO-)의 양쪽에 붙이는 반응(carbonylation)을 담당하는 Cu의 역할로 인해 88.8%의 높은 DMC 선택도를 얻을 수 있었다. 하지만 Cu(II)의 함량이 높아짐에 따라 오히려 ceria의 활성이 감소하여 메탄올 전환율이 감소하였고, 선택도도 동시에 감소하였다. 30 wt% 담지한 촉매에서는 6.9%의 메탄올 전환율과 10.3%의 매우 낮은 DMC 선택도를 보였다. 이는 Cu(II)의 함량이 높아질수록 본래 ceria가 지니는 산점을 저해하는 질산염(copper(II) nitrate trihydrate)에서 나오는 질산염 함량이 함께 높아져 산의 양과 세기가 확연히 줄어들었기 때문으로 판단된다. 이는 Figure 2(b)의 NH₃-TPD의 결과에서도 확인할 수 있다. 즉, 많은 양의 구리(copper(II) nitrate trihydrate)를 담지한 Cu(II)/ceria 촉매일수록 활성(산점)이 감소하여 반응성이 떨어졌을 것으로 사료된다.

3.3. 탈수 적용 DMC 합성반응 결과

서론에서 제시한 반응식에서 볼 수 있듯이, 산화카르보닐화법과 DMC 직접합성법을 이용하여 DMC를 합성하게 되면 주생성물인 DMC 외에 부산물인 물(H₂O)이 생성된다. 이때 반응 중 생성되는 물을 제거해주면, 르샤틀리에의 원리에 따라 평형 전환율이 바뀌어 DMC의 생산성이 향상된다. 또한 물은 촉매의 활성을 방해하는 역할을 하여 반응성을 떨어뜨릴 수 있기 때문에 제거해 줄 경우 반응성이 향상된다[11].

Figure 7은 산화카르보닐화법과 DMC 직접합성법에 대한 반응경로, 그리고 2-CP(2-cyanopyridine)에 의해 물이 제거되는 탈수 반응 경로를 나타내고 있다. 메탄올과 일산화탄소, 산소(산화카르보닐화법) 또는 메탄올과 이산화탄소(DMC 직접합성법)의 반응으로 DMC(생성물)와 물(부산물)이 생성된다. 이 때 생성된 물은 탈수제인 2-CP와 반응하여 아마이드(amide)

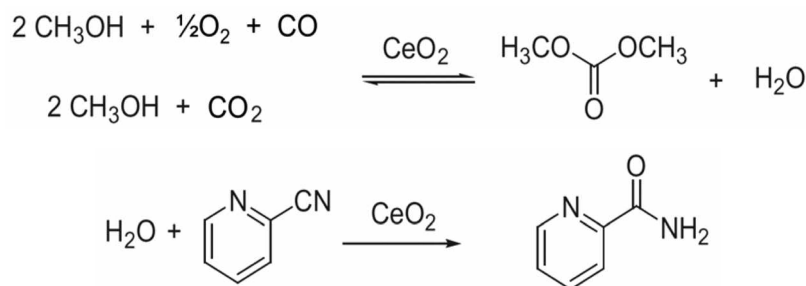


Figure 7. Full scheme of DMC synthesis mechanism applying dehydration reaction by 2-cyanopyridine.

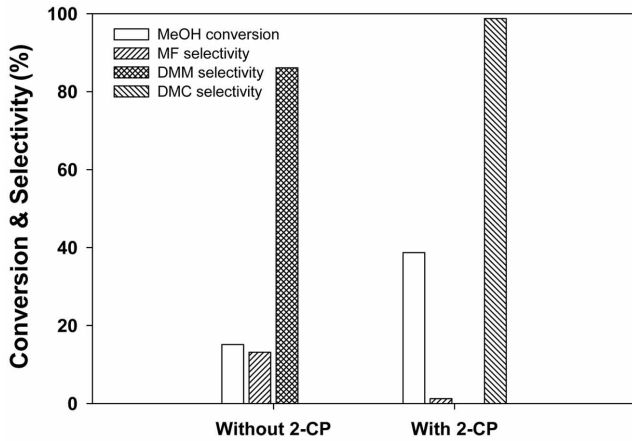


Figure 8. Effect of dehydration by 2-cyanopyridine on MeOH conversion and DMC, DMM, MF selectivities over ceria 400 (400 °C calcination without Cu(II) impregnation) for oxidative carbonylation reaction (MeOH:2-cyanopyridine=1:2 (mol%), 0.1 g-catalyst, 130 °C, 30 bar).

형태로 존재된다. 이때 부산물인 물이 제거되면서 메탄올의 평형전환율이 향상되고, 또한 촉매의 활성 저하도 감소하게 되어 반응성이 향상될 수 있다[11,12].

본 연구에서는 산화카르보닐화법 및 DMC 직접합성법 두 종류의 반응에 화학적 탈수제인 2-CP를 적용하여 반응 실험을 수행하였다. 산화카르보닐화법의 경우, 메탄올과 2-CP를 1:2 (molar ratio)의 비율로 0.1 g의 ceria 400(구리를 담지하지 않고 400 °C에서 소성한 ceria)이 충전되어 있는 회분식 반응기에 주입한 후 30 bar, 130 °C의 반응 조건에서 비교 실험을 하였다. Figure 8의 결과를 살펴보면, 메탄올 전환율은 15.1%에서 38.7%로 2-CP를 적용하지 않았을 때보다 23.6% 상승하였다. DMC 선택도의 경우 0%에서 98.8%까지 향상되었다. 부반응으로 생성되는 MF는 2-CP를 적용하지 않았을 때 13.1%를 얻었으나 2-CP를 적용하였을 때 1.23%까지 감소하였다. 또한 DMM의 경우는 2-CP를 적용하지 않았을 때 86.1%를 얻었으나 2-CP를 적용하면 선택도를 보이지 않았다. 반응 중 물의 제거를 통해 메탄올 전환율 및 DMC 선택도가 크게 향상된 것으로 보아, 2-CP가 탈수제로서의 역할을 한 것으로 판단된다.

2-CP를 이용한 탈수반응을 DMC 직접합성법에 적용한 실험결과를 Figure 9에 나타내었다. 메탄올과 2-CP를 1:1, 1:1.5, 1:2의 비율로(molar ratio) ceria 400이 0.1 g 충전되어 있는 회분식 반응기에 주입한 후 50 bar, 130 °C에서 비교 실험을 수행하였다. 2-CP를 넣지 않았을 때보다 메탄올 전환율과 DMC 선택도가 확연히 증가하는 것을 확인할 수 있다. 그 중 메탄올과 2-CP의 비율이 1:1.5인 경우, 탈수반응을 적용하지 않은 경우와 비교하여 보면, 메탄올 전환율은 1.0%에서 77.8%, DMC 선택도는 41.2%에서 100%까지 향상됨 확인하였다. 그리고 부반응으로 생성하는 DMM의 경우 2-CP를 적용하지 않았을 때 58.7%의 높은 선택도를 보였으나 2-CP를 적용하면 DMM 선택도를 보이지 않았다. 산화카르보닐화법과 마찬가지로

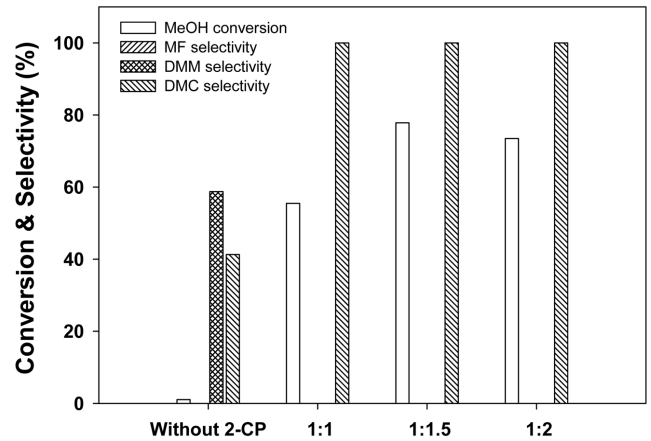


Figure 9. Effect of dehydration by 2-cyanopyridine on MeOH conversion and DMC, DMM, MF selectivities over ceria 400 (400 °C calcination without Cu(II) impregnation) for direct synthesis (Reaction condition: MeOH:2-cyanopyridine = 1:1~2 (mol%), 0.1 g-catalyst, 130 °C, 50 bar).

지로 DMC 직접합성법 역시 탈수 반응을 적용할 경우, 메탄올 전환율과 DMC 선택도가 크게 향상됨을 확인하였다.

반응증류(reactive distillation), 분리막반응기(membrane reactor), 순환유동층반응기(circulating fluidized bed reactor) 등은 반응 중 탈수 반응을 적용할 수 있는 대표적인 공정이다. 이와 같은 공정(in situ water removal process)을 개발할 경우, DMC 합성 효율이 비약적으로 향상 될 것으로 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 DMC를 효과적으로 합성하는 촉매의 제조 및 반응 방법에 대하여 연구하였다. NH₃-TPD로 분석한 결과, 400 °C에서 소성한 ceria에 10 wt% Cu(II)를 담지시킨 촉매(10 wt% Cu(II)/ceria 400)의 활성(산점)이 가장 우수함을 확인하였다. 산화카르보닐화법에 대한 반응성 실험을 수행한 결과 (130 °C, 30 bar, 회분식반응기 기준), 14.5%의 메탄올 전환율과 88.8%의 DMC 선택도를 얻을 수 있었다. 탈수 반응이 DMC 합성에 미치는 영향을 확인하기 위해, 400 °C에서 소성한 ceria에 Cu(II)를 담지하지 않은 촉매(ceria 400) 및 화학적 탈수제인 2-CP (2-cyanopyridine)를 사용하여 반응성 실험을 수행하였다. 화학적 탈수 반응을 산화카르보닐화법에 적용하였을 경우, 메탄올 전환율은 15.1%에서 38.7%, DMC 선택도는 0%에서 98.8%까지 향상되었다. 이를 직접합성법에 적용하였을 경우, 메탄올 전환율은 1.0%에서 77.8%, DMC 선택도는 41.2%에서 100%까지 향상되었다. 이는 부산물인 물이 제거되면서 메탄올의 전환율이 향상 되고, 또한 촉매의 활성 저하도 감소하게 되어 반응성이 향상된 결과로 사료된다.

감사

본 연구는 한국에너지기술연구원의 주요사업(B5-2445, B6-2521)을 재원으로 수행한 연구과제의 결과입니다.

References

1. Ren, J., Guo, C., Yang, L., and Li, Z., "Synthesis of Dimethyl Carbonate over Starch-based Carbon-supported Cu Nanoparticles Catalysts," *Chinese J. Catal.*, **34**, 1734-1744 (2013).
2. Itoh, H., Watanabe, Y., Mori K., and Umino, H., "Synthesis of Dimethyl Carbonate by Vapor Phase Oxidative Carbonylation of Methanol," *The Royal Soc. Chem.*, **5**, 558-562 (2003).
3. Nam, J.-K., Cho, D.-H., Suh J.-K., and Kim, S.-B., "Dimethyl Carbonate Synthesis by Methanol Oxidative Carbonylation," *Korean Chem. Eng. Res.*, **49**(5), 530-534 (2011).
4. Park, J. S., Suh, Y.-W., Park, T.-J., and Suh, D. J., "Synthesis of Dimethyl Carbonate by Oxidative Carbonylation of Methanol over Cu Catalysts," *Clean Technol.*, **12**(3), 160-165 (2008).
5. Jung, K. T., Shul, Y. G., Bell, A. T., and Kim, H. J., "FT-IR Study on the Formation of Dimethylcarbonate from MeOH/CO₂ using Nano-sized Zirconia," *J. Korea Ind. Eng. Chem.*, **12**(7), 814-819 (2001).
6. Wada, S., Oka, K., Watanabe, K., and Izumi, Y., "Catalytic Conversion of Carbon Dioxide into Dimethyl Carbonate using Reduced Copper-cerium Oxide Catalysts as Low as 353 K and 1.3 MPa and the Reaction Mechanism," *Frontiers in Chem.*, **1**(8), 1-8 (2013).
7. Yoo, K. S., and Lee, B. H., "Preparation and Characterization of Porous CeO₂ Using Ionic Liquids," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **20**(3), 313-316 (2009).
8. Bourja, L., Bakizl, B., Benhachemi, A., Ezahri, M., Villain, S., and Gavarri, J. R., "Synthesis and Characterization of Nanosized Ce_{1-x}Bi_xO_{2-d} Solid Solutions for Catalytic Applications," *J. Taibah Univ. Sci.*, **4**, 1-8 (2010).
9. Lee, H. J., Park, S. Y., Jung, J. C., and Song, I. K., "Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate from Methanol and Carbon Dioxide over H₃PW₁₂O₄₀/Ce_xZr_{1-x}O₂ Catalysts: Effect of Acidity of the Catalysts," *Korean J. Chem. Eng.*, **28**(7), 1518-1522 (2011).
10. La, K. W., Jung, J. C., Kim, H. S., Baeck, S.-H., and Song, I. K., "Effect of Acid-base Properties of H₃PW₁₂O₄₀/Ce_xTi_{1-x}O₂ Catalysts on the Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate from Methanol and Carbon Dioxide: A TPD Study of H₃PW₁₂O₄₀/Ce_xTi_{1-x}O₂ Catalysts," *J. Molecular Catal., A: Chem.*, **269**, 41-45 (2007).
11. Bansode, A., and Urakawa, A., "Continuous DMC Synthesis from CO₂ and Methanol over a CeO₂ Catalyst in a Fixed Bed Reactor in the Presence of a Dehydrating Agent," *ACS Catal.*, **4**, 3877-3880 (2014).
12. Honda, M., Tamura, M., Nakagawa, Y., Nakao, K., Suzuki, K., and Tomishige, K., "Organic Carbonate Synthesis from CO₂ and Alcohol over CeO₂ with 2-cyanopyridine: Scope and Mechanistic Studies," *J. Catal.*, **318**, 95-107 (2014).