

상업적으로 프로필렌카보네이트를 제조하기 위한 공정 조건 연구

진상현[†] · 이학범 · 백제범

그린케미칼주식회사 부설연구소

(2019년 11월 8일 접수, 2020년 1월 13일 수정, 2020년 1월 15일 채택)

Study on the Process Condition for Producing Propylene Carbonate in Commercial

Sang Hyun Jin[†] · Hak Beum Lee · Jea Beom Back

Green Chemical R&D center, Seosan 31900, Korea

(Received 8 November 2019, Revised 13 January 2020, Accepted 15 January 2020)

요 약

연소 배기가스 중 온실가스의 원인이 되는 이산화탄소를 회수하여 활용하며 상업적으로도 가치가 큰 프로필렌 카보네이트(Propylene Carbonate)를 합성하는 연구를 수행하였다. 상업적으로 프로필렌카보네이트 생산 적용이 가능한 균일계 유기 촉매와 반응 조건을 이용하여 pilot scale로 실험을 진행하였으며, 상업적으로 적용 가능한 최적의 촉매 및 농도, 반응 온도 및 압력등의 공정조건을 확립 할 수 있었다. 환경 친화적인 공법이며, 촉매 제조에 가격 경쟁력이 있고, 촉매는 재사용이 가능하며, 기존 대비 낮은 온도 및 압력의 반응 조건으로 95% 이상의 높은 전환율과 99% 이상의 순도로 제조 가능하기에 상업적으로 충분히 적용 가능한 공정임을 확인 할 수 있었다.

주요어 : 이산화탄소, 프로필렌카보네이트, 프로필렌옥사이드

Abstract - Among the exhaust gas, Carbon dioxide which is a causative factor in greenhouse effect. We study for synthesis of propylene carbonate with carbon dioxide which is captured and utilized in commercially valuable. The Experiment was proceeded as pilot scale with using homogeneous organic catalyst which is able to produce propylene carbonate in commercial and reaction conditions. Optimization condition for concentration of catalyst and reaction temperature, pressure was studied. We confirm that this process is eco-friendly method and commercial application due to the mild condition and also catalyst has a competitive price, reusability.

Key words : Carbon dioxide, Propylene oxide, Propylene carbonate, Homogeneous catalyst.

1. 서론

산업사회의 발전과 더불어 필히 발생하는 이산화탄소 가스는 대표적인 온실가스로서 지구 온난화 현상의 원인이며 인류 및 생태계를 위협하고 있다. 이러한 이산화탄소 가스를 감축 또는 제거하기 위한

노력들이 전문가들과 연구자들에 의해 꾸준히 진행되고 있다.

문제가 되고 있는 이산화탄소는 경제적으로나 환경적으로 여러 방향으로 사용 가능하며 저렴하고 비독성이며, 재생 가능한 C1 자원으로서의 장점을 많이 가지고 있다[1-3]. 환경 보호적인 측면과 자원 가용성 부분에서 충분히 가치 있는 유기화합물로 변환시킬 수 있는 feed stock 이라 할 수 있다[4].

이산화탄소가 산업상 이용되는 분야 중 프로필렌

[†]To whom corresponding should be addressed.

Tel : +82-41-661-5055 E-mail : shjin@korgc.com

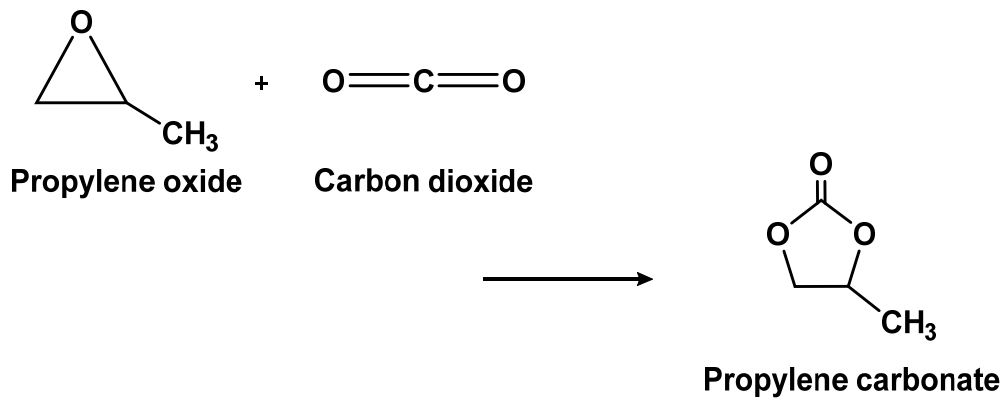


Fig 1. The synthesis process of propylene carbonate with using carbon dioxide

카보네이트(propylene Carbonate, PC) 합성은 가스 분리, 전기화학 등에서 사용되는 중요한 화합물이며 유기화학 분야에서도 널리 사용되고 있다[5]. 카보네이트는 특성상 투명성으로 인하여 플라스틱으로 사용되며 고분자 합성을 위한 모노머, 가소제, 제약 또는 정제화학제품의 중간원료로 유용하게 사용된다[6].

이를 생산하기 위해서는 기존에 유독 물질인 포스젠 공정으로 진행되어 왔으나 환경적인 문제로 인하여 친환경적 공정으로 대체하기 위한 연구가 진행 되어 왔다[7]. 프로필렌카보네이트는 극성용매로서 다른 용매에 비해 탄화수소의 용해도가 낮아 저온에서도 용매 순환이 이루어져 경쟁 공정들에 비해 적은 전력과 투자가 필요한 제품이다. [8-10].

본 연구에서는 Fig 1. 과 같이 이산화탄소를 프로필렌옥사이드와 고리부가반응 시켜서 프로필렌카보네이트를 합성하는 방법을 사용하였으며, 프로필렌카보네이트를 상업적으로 생산하기 위해 연속식 생산 설비를 구축하기 전 상업적으로 경쟁력이 있는 균일계 유기촉매 사용조건 및 공정조건을 확립하기 위한 실험 및 결과를 도출하고자 하였다.

2. 실험 및 방법

2-1. 실험 물질

프로필렌카보네이트를 합성하기 위해 사용된 프로필렌옥사이드는 SKC에서 공급하는 99.9% 이상의 순도를 가지는 grade를 사용하였다. 프로필렌옥사이드는 탱크로리로 대량 공급받아 질소 충전 된 저장탱크에 보관하며 파이프라인을 통하여 외부 오염 없이 Pilot 실험에 사용이 가능하다. 이산화탄소(99.999%)는 molecular sieve 5A/12X (Aldrich)의 충전 컬럼을 통과시켜 수분을 제거하여 사용하였다. 실험에 사용된 촉매는 Table 1. 과 같으며 충북대학

교 촉매연구실에서 lab scale로 제조하여, lab scale로 프로필렌카보네이트 합성이 충분히 검증된 아민계 유기촉매를 사용하였다.

2-2. 합성 장비

프로필렌카보네이트 합성은 1L 용량 SUS 304재질의 Design Temp. 200℃, Design Press. 100bar의 교반이 가능한 고온, 고압 반응기를 사용하였다. 전기를 이용한 heating mantle을 사용하여 승온을 시키며, 반응기 내부 바이메탈 온도계가 연결되어 있고, 냉각수를 반응기 내부 코일에 공급할 수 있어 온도 조절이 가능하다. 파이프라인을 통하여 Pilot 실험실로 공급되는 프로필렌옥사이드는 별도의 저장 pot (SUS 304)에 받을 수 있어 소수점 첫째 자리 저울로 정량 확인이 가능하다.

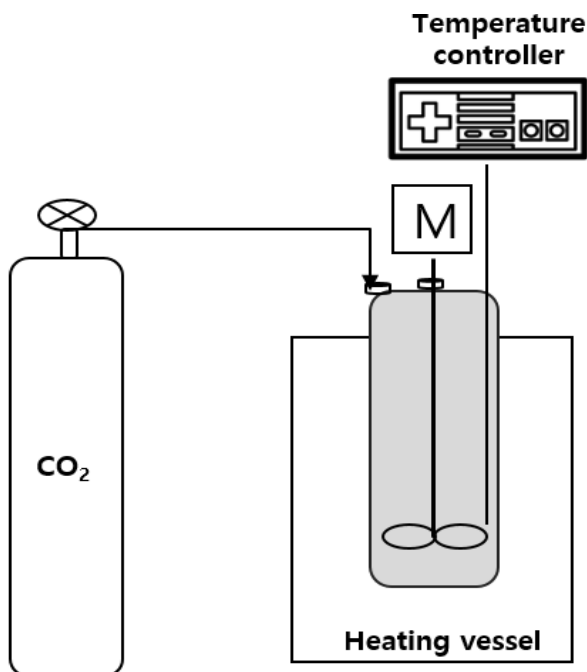
합성된 프로필렌카보네이트의 순도 확인은 가스 크로마토그래피(FID Detector)를 이용하였으며 DB-WAX 30m x 0.25mm x 0.25um인 capillary column을 사용하였다.

2-3. 실험 방법

일정량의 촉매를 반응기 안에 넣고 실험에 사용될 이산화탄소를 이용하여 치환 및 반응기 leak test를 진행한다. 저장 pot에 프로필렌옥사이드를 받은 후 정량을 확인하고 반응기 dipping line을 통하여 반응기에 사입하고, 교반 및 승온을 시작한다. 반응 온도에 도달하였을 때, 이산화탄소를 반응기 압력과 동일하게 40bar의 압력으로 연속 주입하여 반응을 진행 시킨다. 시간별로 반응을 종결시키면서 전환율을 계산하여 촉매종류, 농도, 반응온도에 따른 최적의 공정조건을 확인하였다. 반응이 완료되면 온도를 60℃로 낮추고 질소로 bubbling하여 미반응 이산화탄소와 프로필렌옥사이드 제거하고 충분히 냉각 후 액체상태의 반응물의 무게를 확인하여 전환율을

Table 1. Propylene Carbonate Synthesis Catalyst

Catalyst NO.	Structure	Molecular Weight (g/mol)
NO. 1		498.5
NO. 2		470.4
NO. 3		530.5

**Fig 2.** Schematic diagram of the synthesis apparatus.

계산한다.

얻어지는 전환율은 으로 계산하였으며 실험 장비는 Fig. 2와 같다.

3. 결과 및 고찰

상업적 생산에 적용 가능한 프로필렌카보네이트 공정 조건을 연구하기 위하여 촉매 종류, 농도, 온도, 반응시간별 합성실험을 진행하였으며, 실험에 사용된 3가지 촉매들이 모두 반응시간이 증가됨에 따라 프로필렌카보네이트의 전환율이 높아짐을 확인 할 수 있었다. Table 2는 반응 3시간 후 촉매 종류, 농도, 온도에 따른 프로필렌카보네이트의 전환율을 확인한 결과이다.

실험결과 Catalyst NO. 2, 0.2mol% 를 사용하여 150℃에서 프로필렌카보네이트를 합성할 경우 가장 높은 97% 전환율이 확인 되었으며, Catalyst NO. 2, NO. 3 촉매를 이용하여 반응온도 150℃ 이상에서 0.1mol% 이상 사용하였을 경우 90%이상의 전환율이 확인되어 충분히 공정에 적용 가능할 수 있을 것이라 판단된다.

Catalyst NO. 3의 경우 80℃ 저온에서는 가장 높은 전환율을 보였지만, 온도가 130℃이상 높을 경우 Cat 2보다 낮아지는 것을 확인 할 수 있었다. 이는 촉매의 phenol 기에 치환된 ether 그룹의 열안정성이 떨어져 일부 분해가 진행 되어 나타난 결과로 판단된다.

합성한 프로필렌카보네이트를 온도 150℃, 감압 압력 5torr이하에서 증류시켜 모든 촉매와 분리 시킬

Table 2. Propylene carbonate conversion rate by reaction condition

Catalyst Concentration (mol%)	Reaction Time	Reaction Temp.(°C)	Conversion (%)		
			Catalyst NO. 1	Catalyst NO. 2	Catalyst NO. 3
0.05	3 hour	80	40	51	55
		130	60	82	78
		150	67	85	80
0.1	3 hour	80	43	59	62
		130	80	90	85
		150	83	93	90
0.2	3 hour	80	49	63	68
		130	85	92	89
		150	89	97	93

Table 3. Synthetic conversion rate by catalyst recycling.

Catalyst NO.	Catalyst Concentration (mol%)	Reaction Temp.(°C)	Conversion (%)		
			First Reaction	First catalyst recycling reaction	Second catalyst recycling reaction
NO. 1	0.2	150	89	86	82
NO. 2	0.2	150	97	95	91
NO. 3	0.2	150	93	85	70

수 있었으며, 순도 분석한 결과 99%이상으로 상업적으로 공급 가능한 수준으로 제조 할 수 있었다.

회수한 촉매의 재 사용시 성능 확인을 위하여 회수시킨 촉매를 이용하여 프로필렌카보네이트를 다시 합성하여 전환율을 확인해 보았다. 촉매 농도는 0.2mol%, 반응온도 150℃, 반응시간 3시간으로하고, 총 2회 재 사용 실험을 하였으며, 그 결과는 Table 3과 같다.

Catalyst NO. 1, NO. 2의 경우 합성 후 회수한 촉매를 2회 재사용하여 프로필렌카보네이트를 합성에 사용한 결과 각각 이전 합성 시 전환율 대비 95% 이상의 전환율을 보이며 재 사용전 촉매의 성능을 거의 유지하는 것을 확인 할 수 있었다. 하지만 Cat 3을 재사용 실험 한 결과 이전 합성 시 전환율 대비 1차 재사용의 경우 91%, 2차 재사용의 경우 82%로 크게 떨어짐을 확인 할 수 있었다. 촉매 Catalyst NO. 3의 경우 저온에서는 Catalyst NO. 2촉매와 비교하여 상대적으로 높은 전환율을 보였지만, 고온에서 전환율이 낮아지는 결과와 마찬가지로 고온에서 촉매의 열분해로 인한 성능이 떨어지는 결과와 동일한 이유이며, 고온반응 공정에서 촉매를 재 사

용시 반응 효율이 떨어질 가능성이 있기에 사용에 적합하지 않을 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 충북대학교에서 개발하여 lab scale로는 성능이 확인된 알킬렌카보네이트 합성용 아민계 유기촉매 3종을 사용하여 pilot scale로 촉매의 종류, 농도, 반응시간, 반응온도에 따라 프로필렌카보네이트를 합성하고, 전환율을 확인하여 상업적 생산을 위한 공정조건을 확인 하고자 하였다.

실험 결과 반응시간을 오래하고, 반응온도, 촉매 농도가 높아짐에 따라 전환율이 높아 지는 것을 확인 할 수 있었으며, Catalyst NO. 2의 경우 촉매농도 0.2mol%, 반응온도 150℃에서 97%의 높은 전환율을 보이며, 촉매농도 0.1 ~ 0.2mol%, 반응온도 130 ~ 150℃ 정도에서 90% 이상의 전환율, 99%이상의 순도로 프로필렌카보네이트를 제조할 수 있었다.

그리고, 촉매 회수 후 재사용 실험 결과 재사용 전 합성 시 전환율 대비 95%이상의 전환율이 확인

되어 공정 적용에 적합한 촉매와 공정 조건을 확인 할 수 있었다.

본 연구 통해서 프로필렌카보네이트를 상업적으로 양산하기 위해서 설비를 구축 시 최소의 비용으로 양품의 제품을 효율적으로 생산할 수 있는 공정 조건을 확립 할 수 있었다.

References

1. Jung, H. J., 2004, Studies of enhancement reversible capacity in Propylene carbonate/Methyl acetate electrolyte of lithium ion battery, Chonnam National University, Master Degree
2. Heo., J. H., 2004, Synthesis of Propylene Carbonate Using Ionic Liquids, Pusan University Master Degree
3. Guo L, Jin X, Wang X, Yin L, Wang Y, Yang Y.W., 2018, Immobilizing Polyether Imidazole Ionic Liquids on ZSM-5 Zeolite for the Catalytic Synthesis of Propylene Carbonate from Carbon Dioxide, *Molecules*, Vol. 23, No. 10, pp.137-141
4. Tahani A.G, Nada A.J, Ahmed A., Synthesis of Propylene Carbonate from Epoxide and CO₂ Catalyzed by Carbon Nanotubes Supported Fe_{1.5}PMo₁₂O₄₀, *Journal of chemistry*, Vol. 2017
5. Gao Z. W, Wang S. F, Xia C.G., 2017, Synthesis of propylene carbonate from urea and, 2-propanediol *Chinese Chemical Letters*, Vol. 20, No.2, pp. 131-135
6. Kim B.Y, Jang S.H, Min S.R, Kim H.Y., 2018, Propylene Carbonate Synthesis using Supercritical CO₂ and Ionic Liquid, *Clean Technology*, Vol. 17, No. 1, pp. 37-40
7. Zhou X, Yang X, Chen T, Zhang Y, Wang G., 2009, Synthesis of Propylene Carbonate from Carbon Dioxide and o-Chloropropanol, *Chinese Journal of Catalysis*, Vol. 30, No.1, pp. 7-8
8. Mokhatab S, Poe W. A, Mak J., 2019, *Handbook of Natural Gas Transmission and Processing*, 4th Edition, pp. 247-251
9. Donald. J. D., 2007, Making Plastics from Carbon Dioxide: Salen Metal Complexes as Catalysts for the Production of Polycarbonates from Epoxides and CO₂, *chem. Rev.* Vol. 107, No. 6, pp. 2388-2410
10. Moon Y.J, Ji D.H, Kim D.W, Kim H.G, Cho D.H., 2016, Synthesis of propylene Carbonate over Metal containing Ionic Liquid Catalysts, *Appl. Chem. Eng.* Vol. 27, No. 2, pp.153-157